ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 22 AVRIL 1929.

PRÉSIDENCE DE M. Louis MANGIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des éthers-oxydes des alcools aromatiques par l'action catalytique des bisulfates alcalins.* Note de M. **Jean-Baptiste Senderens.**

I. Dans ma dernière Note (*Comptes rendus*, 187, 1928, p. 1102), j'annonçais que les bisulfates alcalins agissaient catalytiquement sur les alcools pour les déshydrater, et comme premier exemple de cette déshydratation je donnais les cyclanols, alcools *hydroaromatiques* qui sont transformés en carbures tétrahydroaromatiques.

$$C^nH^{2n-1}OH = C^nH^{2n-2} + H^2O.$$

Avec les alcools *aromatiques* les choses se passent autrement; les carbures n'interviennent que comme produits secondaires, le plus souvent insignifiants, et les vrais termes de la déshydratation de ces alcools par les bisulfates alcalins sont les éthers-oxydes.

II. *Alcool benzylique* $C^6H^5CH^2OH$ (phénylcarbinol). — J'ai obtenu son éther-oxyde $C^6H^5CH^2 — O — CH^2 — C^6H^5$ en chauffant à l'ébullition cet alcool avec 2 à 3 pour 100 de bisulfate de potassium, et mieux, de bisulfate de sodium fondu ou cristallisé, dans un ballon communiquant avec un réfrigérant descendant et muni d'un thermomètre dont le réservoir plongeait dans le liquide.

Avec le bisulfate de sodium l'ébullition commence vers 140°, et l'on peut la porter à 180° sans avoir la réaction explosive qui se produit au voisinage de cette température lorsqu'on se sert de l'acide sulfurique comme catalyseur [1].

---

[1] J.-B. Senderens, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1412.

En se maintenant à 145-150°, la déshydratation de 100^g d'alcool benzylique par 2^g de SO^4HNa est terminée en une demi-heure; il distille de l'eau et l'oxyde de benzyle reste dans le ballon, mêlé d'une faible proportion de carbures liquides condensés. Le mélange est neutre, tandis que le gâteau solide qui se réunit au fond du ballon fait une vive effervescence avec le carbonate de soude. Le bisulfate de sodium est donc resté jusqu'à la fin le pivot de la déshydratation catalytique qui correspondrait aux deux phases suivantes :

$$(a)\quad SO^2\begin{cases}OH\\ONa\end{cases} + C^6H^5CH^2OH = SO^2\begin{cases}OCH^2C^6H^5\\ONa\end{cases} + H^2O.$$

$$(b)\quad SO^2\begin{cases}OCH^2C^6H^5\\ONa\end{cases} + C^6H^5CH^2OH = \begin{matrix}C^6H^5CH^2\\C^6H^5CH^2\end{matrix}\!\!>O + SO^2\begin{cases}OH\\ONa\end{cases}.$$

III. *Alcool phényléthylique* $C^6H^5.CH^2.CH^2OH$ (benzylcarbinol). — J'avais préparé son éther-oxyde $(C^6H^5.CH^2.CH^2)^2O$ en employant comme catalyseur l'acide sulfurique dont l'action sur le benzylcarbinol s'était montrée moins facile que sur l'alcool benzylique ([1]).

Il en est de même avec les bisulfates alcalins : pour bien déshydrater 100^g d'alcool phényléthylique il ne faut pas moins de 10^g de bisulfate de sodium en se maintenant 2 heures à 160°-170°.

La déshydratation est beaucoup plus lente avec le bisulfate de potassium, ce qui pourrait tenir, comme il a été dit, à son peu d'avidité pour l'eau laquelle, au contraire, est rapidement absorbée par le bisulfate de sodium ([2]).

Ce n'est pas qu'avec ce dernier sel l'eau soit retenue ou que, selon le dédoublement signalé en présence de l'eau,

$$2SO^4HNa = SO^4Na^2 + SO^4H^2,$$

il y ait mise en liberté d'acide sulfurique qui interviendrait pour son compte comme catalyseur. On retrouve, en effet, l'eau de la réaction dans le distillat et, d'autre part, le liquide du ballon est neutre tandis que le bisulfate de sodium inaltéré conserve son acidité.

A défaut d'hydrates stables, on pourrait concevoir que l'eau forme avec SO^4HNa des hydrates temporaires ([3]) de telle sorte que, — lorsque sur-

---

([1]) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 612.

([2]) *Ibid.*, 187, 1928, p. 1104.

([3]) Cf. J.-B. Senderens, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, 25, avril 1912, p. 520 et suiv.

tout ce bisulfate est employé en quantité notable comme dans le cas du benzylcarbinol, — à la réaction catalytique provoquée par la combinaison temporaire phényléthylique

$$SO^2\begin{cases}O.CH^2.CH^2.C^6H^5\\ONa\end{cases}$$

s'adjoindrait la catalyse résultant de la formation d'un hydrate $SO\begin{cases}(OH)^3\\ONa\end{cases}$, instable à la température de la réaction

$$SO^2\begin{cases}OH\\ONa\end{cases}+\begin{matrix}C^6H^5.CH^2.CH^2OH\\C^6H^5.CH^2.CH^2OH\end{matrix}=SO\begin{cases}OH\\OH\\OH\\ONa\end{cases}+\begin{matrix}C^6H^5.CH^2.CH^2\\C^6H^5.CH^2.CH^2\end{matrix}\Big>O.$$

Quant au bisulfate de potassium, son peu d'avidité pour l'eau semblerait exclure cette seconde interprétation et borner sa catalyse déshydratante à la combinaison temporaire phényléthylique.

IV. *Éthers mixtes.* — En chauffant au voisinage de 125° un mélange d'alcool benzylique et d'alcools forméniques en présence de 10 pour 100 en volume de l'hydrate sulfurique $SO^4H^2 + 2H^2O$ j'avais obtenu, en même temps que de l'oxyde de benzyle, l'éther benzylforménique correspondant. Le butanol, par exemple, donnait

$$C^4H^9OH + 3C^6H^5CH^2OH = (C^6H^5CH^2)^2O + \begin{matrix}C^6H^5CH^2\\C^4H^9\end{matrix}\Big>O + 2H^2O.$$

La même réaction se produit en prenant comme catalyseurs les bisulfates alcalins et de préférence le SO^4HNa à la dose de 10 pour 100 du mélange alcoolique et à la température de 125° à 130°.

Avec l'éthanol cette température n'est pas atteinte; il y a simple distillation de l'alcool et production d'oxyde de benzyle.

L'ébullition se fait au contraire aux températures ci-dessus avec les alcools butylique *n*, isobutylique, isoamylique qui donnent, conformément à l'équation posée plus haut, l'oxyde de benzyle et l'éther mixte de l'alcool forménique. Dans aucun cas, je n'ai observé l'éther oxyde de ce dernier alcool.

C'est également un éther mixte et l'oxyde de benzyle que fournit le mélange des alcools hydroaromatiques et de l'alcool benzylique.

Le cyclohexanol par exemple et l'alcool benzylique, chauffés à l'ébullition avec un vingtième en poids de bisulfate de sodium donnent :

$$C^6H^{11}OH + 3C^6H^5CH^2OH = \begin{matrix}C^6H^5CH^2\\C^6H^{11}\end{matrix}\Big>O + (C^6H^5CH^2)^2O + 2H^2O.$$

Il importe de maintenir l'ébullition au voisinage de 135° pour diminuer la production de cyclohexène qui accompagne toujours les deux éthers et en proportion d'autant plus grande que la température est plus élevée ([1]).

M. **Louis Roy** fait hommage à l'Académie de ses *Problèmes de statique graphique et de résistance des matériaux à l'usage des élèves de l'Institut électrotechnique et de mécanique appliquée et des candidats au Certificat de mécanique appliquée.*

CORRESPONDANCE.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques propriétés des propositions vraies et leurs applications.* Note de M. **J. Herbrand**, présentée par M. Hadamard.

Pour les termes et les symboles utilisés, ainsi que pour les règles permettant de les combiner, nous renvoyons à une Note antérieure ([2]). Nous rappelons que toute proposition dont on a réussi à démontrer qu'elle est vraie, grâce aux règles qui y sont indiquées, est dite une *identité;* que l'on appelle *variables apparentes* celles qui figurent dons un symbole tel que (x) ou $(\mathrm{E}x)$; *variables réelles*, les autres. Enfin, nous appellerons *matrice* d'une proposition (où l'on supposera toutes les variables désignées par des lettres différentes) la proposition sans variables apparentes obtenue en enlevant de celle-là tous les symboles de variables apparentes, de forme (x) ou $(\mathrm{E}x)$. Nous pouvons supposer dans ce qui suit que les propositions peuvent contenir des fonctions descriptives (c'est-à-dire des individus qui peuvent figurer comme arguments dans les propositions-éléments et qui sont fonctions d'autres individus, pouvant à leur tour être de telles fonctions, ou des variables; un exemple de fonction descriptive est la fonction $x+1$ en Arithmétique). Cette extension nécessite évidemment une modification aisée à imaginer dans les règles 2 et 3 de la Note citée plus haut.

([1]) Cf. J.-B. Senderens et J. Aboulenc, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 831.

([2]) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1274. Notons au sujet des règles du raisonnement énumérées dans cette Note qu'il ne faut utiliser les propositions primitives de la théorie des identités propositionnelles de la première espèce, qu'en y remplaçant les lettres qui y figurent par des propositions *sans variables apparentes*.

Il est aisé d'étudier les propositions dans des champs finis, c'est-à-dire en supposant que les variables qui y figurent ne peuvent prendre qu'un nombre fini de valeurs $a_1, a_2, \ldots, a_n$ de sorte que l'on considérera que $(\mathrm{E}x).\Phi x$ est mis pour $\Phi a_1 \curlyvee \Phi a_2 \curlyvee \ldots \curlyvee \Phi a_n$ et $(x).\Phi_x$ pour $\Phi a_1 . \Phi a_2 \ldots . \Phi a_n$ (¹). Nous avons par contre cherché à les étudier dans des champs composés d'un nombre infini d'individus $a_1, a_2, \ldots, a_p, \ldots$ (champs infinis). Nous avons réussi à donner une définition précise de la notion de « proposition vraie dans un champ infini » (qui n'est d'ailleurs pas la plus naturelle de celles auxquelles on pourrait penser) et à démontrer les deux théorèmes suivants :

Théorème I. — *Si la proposition* P *est une identité*, $\sim$ P *ne peut être vraie dans un champ infini.*

Théorème II. — *Si une proposition* P *n'est pas une identité, on peut fabriquer un champ infini où* $\sim$ P *est vraie.*

Des considérations analogues avaient été développées par Löwenheim (²) mais d'une manière qui nous semble insuffisante; en effet, il a donné à la notion de vérité dans un champ infini un sens intuitif, ce qui fait que sa démonstration du théorème II n'atteint pas, nous semble-t-il, une rigueur suffisante; quant au théorème I, il paraît l'admettre comme évident; or, c'est précisément ce théorème dont la démonstration nous a offert les plus grandes difficultés, et qui nous conduira d'ailleurs aux conséquences les plus importantes.

Pour arriver à ce résultat, nous avons été obligés d'étudier d'une manière approfondie certaines propriétés des propositions conduisant à des formes canoniques de démonstration; entre autres conséquences, on déduit de ces considérations les résultats suivants :

1° Le résultat de Löwenheim (*loc. cit.*) d'après lequel on pouvait toujours ramener la résolution de l'*Entscheidungsproblem* (c'est-à-dire du problème consistant à trouver une méthode pour s'assurer si une proposition donnée est ou non une identité), au cas des propositions ne contenant que des propositions-éléments à deux arguments et dont la démonstration s'appuie au fond sur les théorèmes I et II, est complètement justifié par nos résultats. On peut même aller plus loin, et démontrer qu'on peut se ramener au cas où il n'y a plus qu'une proposition-élément à trois arguments, ou encore trois à deux arguments.

(¹) $p.q$ signifie : p et q (c'est-à-dire $\sim . \sim p \curlyvee \sim q$).

(²) *Ueber Möglichkeiten im Relativkalkül* (*Math. Annalen*, 76, 1915, p. 447).

2° Outre les cas déjà connus de l'*Entscheidungsproblem*, nous avons résolu celui des propositions dont la matrice est une disjonction dont les termes sont des propositions-éléments, ou des négations de propositions-éléments (même dans le cas où ces propositions contiendraient des fonctions descriptives).

3° On peut supprimer la règle d'implication parmi les règles du raisonnement (voir notre Note indiquée plus haut) à condition de remplacer la règle 3 par la suivante :

Si à l'intérieur d'une proposition vraie on remplace P ⋎ P *par* P , *on a une autre proposition vraie*. Nous voyons donc que la règle d'implication (qui provenait au fond de la théorie classique du syllogisme) est inutile en logique, mais elle reste indispensable dans les théories mathématiques (où il y a des hypothèses).

4° Le théorème I nous fournit une méthode générale pour étudier la non-contradiction des théories mathématiques, en particulier de celles qui sont vérifiables dans des champs dénombrables. C'est ainsi que la non-contradiction des axiomes arithmétiques [1] en est une conséquence immédiate. On démontre également que l'Arithmétique reste non contradictoire quand on admet l'emploi des définitions par récurrence; quant à l'axiome d'induction totale, qui conduit à considérer comme vraies toutes les propositions de forme

$$\Phi 0 : (y).\Phi y \supset \Phi y+1 : \supset .(x).\Phi x,$$

nous n'avons réussi à démontrer qu'on peut l'admettre sans risque de contradiction, qu'à condition que Φx ne contienne pas de variables apparentes.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur les équations de Moutard à intégrales quadratiques*. Note de M. **Bertrand Gambier**.

1. J'ai montré dans une Note précédente (188, 1929, p. 605) comment on trouve les intégrales quadratiques de l'équation E_n de Moutard

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial v}+\frac{n(n+1)\theta}{(u-v)^2}=0,$$

où n désigne un entier positif : toutes ces équations s'intègrent explici-

---

(1) Voir à ce sujet notre Note des *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 363.

tement. Un autre type intéressant est l'équation

$$A_{m,n} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial u\, \partial v} + \left[\frac{m(m-1)}{(u-v)^2} - \frac{n(n-1)}{(u+v)^2}\right]\theta = 0,$$

où m, n sont des entiers que l'on peut, sans restreindre, supposer positifs; $A_{m,n}$ admet deux couples quadratiques $\frac{\theta_1+\theta_2}{2}$ et $\frac{1}{2i}(\theta_1-\theta_2)$, où θ_1 et θ_2 signifient soit

$$[(u-v)^m(u+v)^n,\ (u-v)^{1-m}(u+v)^{1-n}],$$

soit

$$[(u-v)^{1-m}(u+v)^n,\ (u-v)^m(u+v)^{1-n}].$$

Les méthodes de M. Demoulin permettent d'en déduire des systèmes de 4, 6, ..., $2p$, ... intégrales quadratiques; $A_{m,n}$ admet aussi des systèmes de $2p+1$ intégrales quadratiques en nombre impair, p étant supérieur à une certaine valeur fonction de m et n; d'ailleurs, si $m=n$, $A_{m,n}$ se réduit à E_{m-1} en prenant $u^2=U$, $v^2=V$ pour nouvelles variables; si $m \neq n$, l'échange de v en $-v$ permute m et n; on peut donc supposer $m>n$ sans égalité; la transformée de $A_{m,n}$ relativement à la solution $(u-v)^{1-m}(u+v)^{1-n}$ est $A_{m-1,n-1}$, de sorte que, de proche en proche, on ramène $A_{m,n}$ à $A_{m-n+1,1}$ ou E_{m-n} et que l'intégrale générale θ_1 de $A_{m,n}$ s'écrit explicitement au moyen de u, v et de deux fonctions U_1 de u, V_1 de v avec leurs dérivées jusqu'à l'ordre $(m-1)$ inclus; la formule indiquée par Darboux (*Théorie des Surfaces*, 2, p. 163)

$$(u-v)^2=\alpha, \qquad (u+v)^2=\beta,$$

$$\theta=(u-v)^m(u+v)^n\frac{\partial^{m+n}}{\partial\alpha^m\,\partial\beta^n}\left[\varphi(\sqrt{\alpha}+\sqrt{\beta})+\psi(\sqrt{\alpha}-\sqrt{\beta})\right]$$

a l'inconvénient de faire intervenir les fonctions arbitraires φ et ψ jusqu'à l'ordre différentiel $m+n$.

L'intégrale générale de $A_{3,2}$ est

$$\theta=\frac{vV_1''-V_1'}{v^2}-\frac{uU_1''-U_1'}{u^2}+\frac{4U_1'v(2u+v)+4V_1'u(2v+u)}{uv(u-v)(u+v)}+\frac{24(V_1-U_1)}{(u-v)^2(u+v)^2}$$

et ne change pas si l'on augmente U_1 de l'expression

$$u_1 \equiv Au^6+Bu^4+Cu^2+D+Eu^3,$$

où A, B, C, D, E sont constants et V_1 de $v_1 \equiv u_1(v)$. Pour ne pas allonger, je me borne à cette équation $A_{3,2}$ qui correspond au minimum 2 de n et 3 de m.

2. L'idée directrice pour l'obtention des intégrales quadratiques est d'introduire les *invariants différentiels* relatifs à une somme $\theta_1^2+\theta_2^2+\ldots+\theta_p^2$; chaque couple $(\mathrm{U}_i, \mathrm{V}_i)$ relatif à θ_i peut être modifié comme nous l'avons dit, ce qui laisse inaltéré $\mathfrak{U}_i \equiv u\left(\frac{\mathrm{U}_i}{u}\right)^{(4)} - \left(\frac{\mathrm{U}_i}{u}\right)'''$ et $\mathfrak{V}_i \equiv v\left(\frac{\mathrm{V}_i}{v}\right)^{(4)} - \left(\frac{\mathrm{V}_i}{v}\right)'''$; ensuite $\mathrm{A}_{m,n}$ ne change pas de forme si l'on remplace u et v par λu, λv où λ est constant; enfin une même substitution orthogonale effectuée sur les U_i d'une part, les V_i de l'autre, ne change pas $\Sigma\theta_i^2$; l'invariant (*relatif*) différentiel le plus simple $\mathrm{I} \equiv \sum_1^p \mathfrak{U}_i \mathfrak{V}_i$ égalé à zéro est la première condition *nécessaire* pour obtenir $\sum_1^p \theta_i^2 \equiv \mathrm{U}+\mathrm{V}$. Ces remarques bien simples auraient beaucoup simplifié la tâche des premiers géomètres qui ont abordé cette étude pour E_n ou $\mathrm{A}_{m,n}$. La relation $\mathrm{I}=0$ permet de réduire le tableau des U_i, V_i à l'une des deux formes

$$(1)\qquad \left|\begin{matrix} \mathrm{U}_1 & \mathrm{U}_2 & \ldots & \mathrm{U}_h & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & \ldots & 0 & \mathrm{V}_{h+1} & \mathrm{V}_{h+2} & \ldots & \mathrm{V}_p \end{matrix}\right|,$$

$$(2)\quad \left|\begin{matrix} \mathrm{U}_1 & i(\mathrm{U}_1+u_1) & \mathrm{U}_3 & i(\mathrm{U}_3+u_3) & \ldots & \mathrm{U}_{2k-1} & i(\mathrm{U}_{2k-1}+u_{2k-1}) & \mathrm{U}_{2k+1} & \ldots & \mathrm{U}_h & 0 & \ldots & 0 \\ \mathrm{V}_1 & i\mathrm{V}_1 & \mathrm{V}_3 & i\mathrm{V}_3 & \ldots & \mathrm{V}_{2k-1} & i\mathrm{V}_{2k-1} & 0 & \ldots & 0 & \mathrm{V}_{h+1} & \ldots & \mathrm{V}_p \end{matrix}\right|.$$

Par un passage à la limite on déduit aisément du tableau (1) les résultats relatifs à (2); comme pour $k=0$ ce second tableau comprend le premier, je me contente de donner les formules relatives à (2); $u_1, u_2, \ldots, u_{2k-1}$ sont les polynomes du type explicité plus haut. P_6, P_3, P_2, P_0 étant des polynomes arbitraires entiers en x, de degré marqué par leur indice, il est nécessaire et suffisant d'avoir les relations [v_q signifie $u_q(v)$] :

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} & -2\mathrm{U}_1u_1-2\mathrm{U}_3u_3-\ldots-2\mathrm{U}_{2k-1}u_{2k-1}+\mathrm{U}_{2k+1}^2+\mathrm{U}_{2k+2}^2+\ldots+\mathrm{U}_h^2 \\ & \qquad = -[\mathrm{P}_6(u^2)+u^3\mathrm{P}_3(u^2)], \\ & -2\mathrm{U}'_1u'_1-2\mathrm{U}'_3u'_3-\ldots-2\mathrm{U}'_{2k-1}u'_{2k-1}+\mathrm{U}'^2_{2k+1}+\mathrm{U}'^2_{2k+2}+\ldots+\mathrm{U}'^2_h \\ & \qquad = -\left[\frac{6}{5}u^2\mathrm{P}''_6(u^2)+u^2\mathrm{P}_2(u^2)+6u^3\mathrm{P}'_3(u^3)\right], \\ & 2\mathrm{V}_1v_1-v_1^2+2\mathrm{V}_3v_3-v_3^2+\ldots+2\mathrm{V}_{2k-1}v_{2k-1}-v_{2k-1}^2+\mathrm{V}_{h+1}^2+\mathrm{V}_{h+2}^2+\ldots+\mathrm{V}_p^2 \\ & \qquad = \mathrm{P}_6(v^2)+v^3\mathrm{P}_3(v^2), \\ & 2\mathrm{V}'_1v'_1-v'^2_1+2\mathrm{V}'_3v'_3-v'^2_3+\ldots+2\mathrm{V}'_{2k-1}v'_{2k-1}-v'^2_{2k-1}+\mathrm{V}'^2_{h+1}+\mathrm{V}'^2_{h+2}+\ldots+\mathrm{V}'^2_p \\ & \qquad = \frac{6}{5}v^2\mathrm{P}''_5(v^2)+v^2\mathrm{P}_2(v^2)+6v^3\mathrm{P}'_3(v^2). \end{aligned}\right.$$

Ces conditions remplies, on a, pour la somme $\sum_{1}^{p} \theta_i^2 = \mathrm{U} + \mathrm{V}$,

$$(4)\quad \begin{cases} \mathrm{U} = \dfrac{1}{u^2}\left[-2\,\mathrm{U}_1'' u_1'' - 2\,\mathrm{U}_3'' u_3'' - \ldots - 2\,\mathrm{U}_{2k-1}'' u_{2k-1}'' + \mathrm{U}_{2k+1}''^{2} + \mathrm{U}_{2k+2}''^{2} + \ldots + \mathrm{U}_h''^{2}\right] \\ \quad + \dfrac{8}{5} u^2 \mathrm{P}_6^{(4)}(u^2) + \dfrac{12}{5} \mathrm{P}_6'''(u^2) + \dfrac{6}{5u^2} \mathrm{P}_6''(u^2) + 10\,\mathrm{P}_2'(u^2) + \dfrac{\mathrm{P}_2(u^2)}{u^2} \\ \quad + 24\,u\,\mathrm{P}_3''(u^2) + \dfrac{12}{u} \mathrm{P}_3'(u^2) + \mathrm{P}_0, \\ \mathrm{V} = \dfrac{1}{v^2}\left[2\,\mathrm{V}_1'' v_1'' - v_1''^{2} + 2\,\mathrm{V}_3'' v_3'' - v_3''^{2} + \ldots + 2\,\mathrm{V}_{2k-1}'' v_{2k-1}'' - v_{2k-1}''^{2} + \mathrm{V}_{h+1}''^{2} + \ldots + \mathrm{V}_p''^{2}\right] \\ \quad - \dfrac{8}{5} v^2 \mathrm{P}_6^{(4)}(v^2) - \dfrac{12}{5} \mathrm{P}_6'''(v^2) - \dfrac{6}{5v^2} \mathrm{P}_6''(v^2) - 10\,\mathrm{P}_2'(v^2) - \dfrac{\mathrm{P}_2(v^2)}{v^2} \\ \quad - 24\,v\,\mathrm{P}_3''(v^2) - \dfrac{12}{v} \mathrm{P}_3'(v^2) - \mathrm{P}_0. \end{cases}$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une formule générale de moyenne.* Note de M. **Ragnar Frisch**, présentée par M. Hadamard.

Au cours d'une recherche sur l'approximation des intégrales définies, j'ai obtenu une formule de moyenne qui paraît susceptible d'une application assez générale dans le domaine des problèmes qui comportent l'évaluation d'un reste. La formule contient, par exemple, comme cas très particuliers, le théorème de Rolle, la formule de moyenne pour les différences divisées de Newton, etc.

Soit $a_0(x)$, $a_1(x)$, …, $a_n(x)$ une suite de fonctions réelles de la variable réelle x, possédant des dérivées jusqu'à l'ordre n, et telles que les quantités

$$\mathrm{H}_k(x) = \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & \ldots & a_k \\ a_0' & a_1' & \ldots & a_k' \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_0^{(k)} & a_1^{(k)} & \ldots & a_k^{(k)} \end{vmatrix} \qquad \text{où} \qquad a_h^{(k)} = \frac{d^k a_h}{dx^k} \qquad (k = 0, 1, \ldots, n)$$

ne s'annulent pas dans un certain intervalle (i). Soit $f(x)$ une fonction possédant des dérivées jusqu'à l'ordre n dans (i). Enfin, soit x_0, x_1, …, x_n un système de $(n+1)$ valeurs de x dans (i). Il existe au moins une valeur $x = \xi$

dans l'intervalle (i) *telle que l'on ait*

$$(1)\quad \frac{\begin{vmatrix} a_0(x_0) & a_1(x_0) & \ldots & a_{n-1}(x_0) & f(x_0) \\ a_0(x_1) & a_1(x_1) & \ldots & a_{n-1}(x_1) & f(x_1) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_0(x_n) & a_1(x_n) & \ldots & a_{n-1}(x_n) & f(x_n) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_0(x_0) & a_1(x_0) & \ldots & a_{n-1}(x_0) & a_n(x_0) \\ a_0(x_1) & a_1(x_1) & \ldots & a_{n-1}(x_1) & a_n(x_1) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_0(x_n) & a_1(x_n) & \ldots & a_{n-1}(x_n) & a_n(x_n) \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} a_0 & a_1 & \ldots & a_{n-1} & f \\ a'_0 & a'_1 & \ldots & a'_{n-1} & f' \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_0^{(n)} & a_1^{(n)} & \ldots & a_{n-1}^{(n)} & f^{(n)} \end{vmatrix}(\xi)}{\begin{vmatrix} a_0 & a_1 & \ldots & a_{n-1} & a_n \\ a'_0 & a'_1 & \ldots & a'_{n-1} & a'_n \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_0^{(n)} & a_1^{(n)} & \ldots & a_{n-1}^{(n)} & a_n^{(n)} \end{vmatrix}(\xi)}$$

Le dénominateur du premier membre de (1) *est différent de zéro tant que les valeurs* $x_0, \ldots, x_n$ *sont distinctes.*

Pour la démonstration, posons

$$\alpha_{k+1}(x) = D_k \frac{a_{k+1}}{a_0}, \qquad \varphi_k(x) = D_k \frac{f}{a_0},$$

D_k désignant l'opération $D_k = \frac{d}{d\alpha_k}\frac{d}{d\alpha_{k-1}}\cdots\frac{d}{d\alpha_1}$. A l'aide du théorème de Sylvester relatif aux mineurs d'une matrice on démontre par récurrence la formule explicite

$$\alpha_{k+1}(x) = \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & \ldots & a_{k-1} & a_{k+1} \\ a'_0 & a'_1 & \ldots & a'_{k-1} & a'_{k+1} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_0^{(k)} & a_1^{(k)} & \ldots & a_{k-1}^{(k)} & a_{k+1}^{(k)} \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & \ldots & a_{k-1} & a_k \\ a'_0 & a'_1 & \ldots & a'_{k-1} & a'_k \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_0^{(k)} & a_1^{(k)} & \ldots & a_{k-1}^{(k)} & a_k^{(k)} \end{vmatrix}.$$

La formule explicite pour φ_k s'en déduit en remplaçant a_{k+1} par f. A l'aide du même théorème, on démontre aussi la formule

$$\alpha'_{k+1} = \frac{d\alpha_{k+1}}{dx} = \frac{H_{k+1}H_{k-1}}{H_k^2} \qquad (k = 1, 2, \ldots, n-1).$$

Les dérivées α'_{k+1} sont donc finies et différentes de zéro dans l'intervalle (i). Posons encore

$$A_{n-k}(y_0 y_1 \ldots y_{n-k}) = \begin{vmatrix} \left(D_k \frac{a_k}{a_0}\right)y_0 & \left(D_k \frac{a_{k+1}}{a_0}\right)y_0 & \ldots & \left(D_k \frac{a_n}{a_0}\right)y_0 \\ \left(D_k \frac{a_k}{a_0}\right)y_1 & \left(D_k \frac{a_{k+1}}{a_0}\right)y_1 & \ldots & \left(D_k \frac{a_n}{a_0}\right)y_1 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \left(D_k \frac{a_k}{a_0}\right)y_{n-k} & \left(D_k \frac{a_{k+1}}{a_0}\right)y_{n-k} & \ldots & \left(D_k \frac{a_n}{a_0}\right)y_{n-k} \end{vmatrix}.$$

D'une façon analogue, désignons par $F_{n-k}(y_0 \ldots y_{n-k})$ le déterminant obtenu en remplaçant a_n par f dans A_{n-k}.

S'il existe un système de $(n-k+1)$ valeurs distinctes $y_0, \ldots, y_{n-k}$ dans (i) tel que $A_{n-k}(y_0 \ldots y_{n-k}) = 0$, il existe aussi au moins un système de n valeurs distinctes $\eta_0, \ldots, \eta_{n-k-1}$ dans (i) tel que $A_{n-k-1}(\eta_0 \ldots \eta_{n-k-1}) = 0$. Cette proposition est démontrée par une application répétée de la formule classique de la moyenne, combinée avec un procédé de division par les quantités α'_{k}, pour des valeurs de x convenablement choisies.

Puisque $A_0(y_0) = D_n \frac{a_n}{a_0} = \frac{d\alpha_n}{d\alpha_n} = 1$, nous voyons que toutes les fonctions $A_{n-k}(k = 0, 1, \ldots, n-1)$ sont toujours différentes de zéro tant que les arguments qui y figurent sont distincts.

Cela étant, considérons le rapport $F_{n-k}(y_0 \ldots y_{n-k}) : A_{n-k}(y_0 \ldots y_{n-k})$. Si les $(n-k+1)$ arguments $y_0 \ldots y_{n-k}$ dans (i) sont distincts, il existe un système de $(n-k)$ arguments distincts $\eta_0 \ldots \eta_{n-k-1}$ tel que

$$F_{n-k}(y_0 \ldots) : A_{n-k}(y_0 \ldots) = F_{n-k-1}(\eta_0 \ldots) : A_{n-k-1}(\eta_0 \ldots).$$

La démonstration repose sur une modification du procédé ci-dessus.

Dans le cas où les valeurs $x_0, x_1, \ldots, x_n$ sont distinctes, nous trouvons ainsi de proche en proche

$$\frac{F_n(x_0 \ldots x_n)}{A_n(x_0 \ldots x_n)} = \frac{F_0(\xi)}{A_0(\xi)} = \left(D_n \frac{f}{a_0}\right)_{\xi} = \varphi_n(\xi).$$

La formule (1) est donc exacte dans le cas où les valeurs $x_0, \ldots, x_n$ sont distinctes; et l'on conclut par un passage à la limite qu'elle l'est encore si quelques-uns des x_k viennent à coïncider.

La formule (1) peut être prise comme point de départ d'un développement de la fonction $f(x)$ suivant le système de fonctions données a_0, $a_1, \ldots$.

Soit $B_n(x_0 \ldots x_n)$ l'expression obtenue en remplaçant dans $A_n(x_0 \ldots x_n)$ les fonctions $a_0, a_1, \ldots$ par une nouvelle suite de fonctions $b_0, b_1, \ldots$. Considérant la fonction $A_n(x_0 \ldots).B_n(y_0 \ldots) - A_n(y_0 \ldots).B_n(x_0 \ldots)$ on démontre par une simple application de la formule classique de la moyenne que le rapport $A_n(x_0 \ldots) : B_n(x_0 \ldots)$ satisfait à une formule de moyenne où figurent $(n+1)$ valeurs $\xi_0, \ldots, \xi_n$. Cette formule contient comme cas particulier la formule de Schwarz [1]. Le point essentiel de la formule (1) est qu'il suffit de considérer une seule valeur ξ.

---

(1) H. A. Schwarz, *Verallgemeinerung eines analytischen Fundamentalsatzes* (*Ges. Math. Abh.*, **2**, 1880, p. 301).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une classe de fonctions analytiques.* Note de M. **Arnaud Denjoy**, présentée par M. Hadamard.

Les questions, auxquelles touche ma Note du 7 janvier 1929, me paraissant susciter chez les analystes plus d'intérêt que je ne le supposais, je désire indiquer brièvement les raisonnements dont je me suis servi.

Soit E l'ensemble des fonctions $f(z)$ holomorphes, avec $|f| \leqq 1$, à l'intérieur du cercle $|z| = 1$ ou C. Soit $r' e^{-i\beta} = f(r e^{-i\alpha})$ (α, β, r, r' réels, $r < 1$, $r' < 1$). Posons

$$(1)\qquad \frac{r' - f e^{i\beta}}{1 - r' f e^{i\beta}} = \frac{r - z e^{i\alpha}}{1 - r z e^{i\alpha}} \, \frac{r r' - f_1 e^{i\gamma}}{1 - r r' f_1 e^{i\gamma}}.$$

1° On déduit de (1) que

$$\frac{1 - |z|}{1 - |f|} < \frac{1 - |f(0)|}{1 - |f(0)|} = \frac{1}{M}.$$

2° Quand z tend vers $e^{-i\alpha}$, supposons que $\frac{1-|z|}{1-|f|}$ *ne tende pas vers la limite unique* 0, et soient $\lambda < M$ sa plus grande limite, $e^{-i\beta}$ une des limites correspondantes de f. On déduit de (1), dérivé logarithmiquement en r' pour $r' = 1$, qu'il existe une fonction de E, f_1 (ou $f_1 e^{i\gamma}$), telle que

$$(2)\qquad \frac{1}{1 - f e^{i\beta}} = \frac{\lambda}{1 - z e^{i\alpha}} + \frac{1 + \lambda}{1 - f_1} - \lambda.$$

Observons que la partie réelle de $\frac{1}{1 - f_1}$ est au moins $\frac{1}{2}$. Donc, si $z = \rho e^{-i\alpha}$ et si ρ tend vers 1 :

a. f tend vers $e^{-i\beta}$. Ceci montre que, *si pour une suite de points* $z_n = r_n e^{-i\alpha_n}$ *tendant vers* $e^{-i\alpha}$, $f = r'_n e^{-i\beta_n}$ *tend vers* $e^{-i\beta'}$: *ou bien* $\beta' = \beta$, *ou bien* $\frac{1 - r_n}{1 - r'_n}$ *tend vers zéro.*

b. $\frac{1 - \rho}{|1 - f e^{i\beta}|}$ a sa plus petite limite au moins égale à λ, mais comme sa plus grande limite est au plus $\lambda = \overline{\lim} \frac{1 - |z|}{1 - |f|}$, $\frac{1 - \rho}{1 - f e^{i\beta}}$ *tend vers* λ.

3° Avec les mêmes hypothèses, faisons tendre arbitrairement z vers $e^{-i\alpha}$: ou bien f_1 n'admet pas la valeur limite 1 ; alors f est continue au point $z = e^{-i\alpha}$ et $f(z) e^{i(\beta - \alpha)}$ y possède (à l'intérieur de C et sur C) la dérivée $\frac{1}{\lambda}$. Ou bien f_1 admet la valeur limite 1 ; mais alors $\frac{1 - |z|}{1 - |f_1|}$ tend vers zéro quand z tend

vers $e^{-i\alpha}$; sinon, on appliquerait à f_1 une transformation analogue à (3) et, dans (3), λ serait remplacé par un nombre plus grand, ce qui est impossible d'après 2°, *b*.

Donc, *$fe^{i(\beta-\alpha)}$ admet au point $e^{-i\alpha}$ la dérivée $\frac{1}{\lambda}$ suivant tout chemin d'incidence aiguë.*

Autres conséquences. — D'après $\frac{1}{\lambda} = \underline{\lim} \frac{1-|f|}{1-|z|}$ pour $\lim z = e^{-i\alpha}$, *la dérivée normale $\frac{1}{\lambda}$ de $f(z)e^{i(\beta-\alpha)}$ au point $z = e^{-i\alpha}$ où f tend radialement vers $e^{-i\beta}$, est une fonction semi-continue inférieurement du point $e^{-i\alpha}$* parcourant C. (On la remplace par ∞ aux points de C où $|f|$ ne tend pas radialement vers 1.) En particulier elle est *continue* en tous les points où elle est *infinie*. L'ensemble des points où elle vaut au plus $k > M$ est fermé.

2° Considérons les points $\zeta = e^{-i\alpha}$ où $\varphi(\alpha) = e^{i(\beta-\alpha)} f'(e^{-i\alpha}) \leqq 1$ avec $f(e^{-i\alpha}) = e^{-i\beta} = \eta$ (normalement). Dans la formule (2), $\lambda \geqq 1$.

Si $|u| < 1$, la racine v, unique dans C, de $z - uf(z) = 0$ tend vers ζ quand u tend vers $e^{-i\alpha}$. Si v décrit dans C un domaine D de frontière G, les ζ sont les points communs à C et à G, et les arguments $\beta - \alpha$ de u et $-\alpha$ de ζ *varient dans le même sens*. Si $\varphi(z) = e^{i(\beta-\alpha)} f(z)$, l'équation $\varphi(z) = z$ n'a pas de racine intérieure à C et les itérées successives de $\varphi(z)$ tendent vers $e^{-i\alpha}$. Le point $e^{i(\beta-\alpha)} f(z)$ est dans le cercle passant par z et tangent à C au point $\zeta = e^{-i\alpha}$. On en conclut aussitôt que, si $\zeta' = e^{-i\alpha'}$, $f(e^{-i\alpha'}) = e^{-i\beta'} = \eta'$ (normalement), l'arc géométrique $\eta\eta'$ est inférieur à l'arc géométrique $\zeta\zeta'$.

Plus précisément, la formule (2) donne pour $f_1(e^{-i\alpha'})$ une valeur $e^{-i\omega}$, et si l'on dérive (2) (suivant le rayon) en posant

$$e^{i(\beta'-\alpha')} f'(e^{-i\alpha'}) = \frac{1}{\lambda'}, \qquad e^{i(\omega-\alpha')} f_1(e^{-i\alpha'}) = \frac{1}{\lambda'_1},$$

la condition $\lambda'_1 > 0$ donne

$$|\zeta' - \zeta| > \sqrt{\lambda\lambda'}\,|\eta' - \eta|.$$

$|z' - z| > |\eta' - \eta|$ entraîne que *tous les points η sont sur un même arc inférieur à π de la circonférence $|f| = 1$.*

D'où cette application aux fonctions $y = Ax + B + \sum \frac{A_n}{x_n - x}$ (de MM. Fatou et Nevanlinna) où tous les A sont positifs, les x_n et x réels.

L'ensemble des nombres y tels que $\frac{1+x^2}{1+y^2}\left(A+\sum\frac{A_n}{(x_n-x)^2}\right)\leqq 1$ *est ou bien intérieur à un intervalle* $\mu, -\frac{1}{\mu}$ *ou bien extérieur à un tel segment.*

Pour le problème de la détermination de f connaissant $f(a_n)$, $(a_n \neq 0)$, on trouve (voir ma Note du 7 janvier 1929), $f=\frac{P_n+R'_n f_{n+1}}{R_n+P'_n f_{n+1}}$, $P_n(z)$ et $R_n(z)$ sont deux polynomes de degrés $n-1$ et n au plus. $P'_n(z)=z^n\overline{P}_n\left(\frac{1}{z}\right)$, $R'_n(z)=z^n\overline{R}_n\left(\frac{1}{z}\right)$, si $\overline{P}(z)$ est le polynome $P(z)$ où le signe de i est changé dans tous les coefficients. f_{n+1} est une fonction de E. $P'_n(z)$ s'annule avec z, on a $\left|\frac{P_n}{R_n}\right|<1$ dans et sur C, $|P'_n|=|P_n|$, $|R'_n|=|R|$ sur C. La condition de détermination de f pour $z=0$ est $\lim\frac{R'_n(0)}{R_n(0)}=0$, c'est la divergence de $\sum\frac{1-r_n}{1-r'_n}$. Il en résulte que $f-\frac{P_n(z)}{R_n(z)}$ tend vers 0. Car, pour $|z|\leqq r$, $|P'_n|<r|R_n|$, d'où $\left|f-\frac{P_n}{R_n}\right|<\frac{|P_nP'_n-R_nR'_n|}{|R_n|^2(1-r)}$. Or $\frac{P_nP'_n-R_nR'_n}{R_n^2}$ (de module inférieur à 4 dans C) a pour zéros a_m, $\frac{1}{\overline{a}_m}$ $(m=1, \ldots, n)$, tous non nuls. Pour $z=0$, cette suite converge vers zéro. Il en est donc de même en tout point intérieur à C.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur la rotation de l'amas local.* Note [1] de M. H. Mineur, présentée par M. Deslandres.

1. Nous avons considéré [2] la vitesse radiale moyenne V des étoiles situées dans une direction de cosinus α, β, γ; nous avons développé V suivant les puissances de α, β, γ et nous avons étudié les termes du second degré de ce développement

Cette étude nous avait conduit à la conclusion que l'ensemble des étoiles visibles à l'œil nu tourne autour d'un axe situé dans la constellation de la Carène.

2. Nous considérons maintenant le développement de V en série de fonctions sphériques et nous nous attachons à l'étude des termes du troisième

(1) Séance du 15 avril 1929.

(2) *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 236.

degré φ_3. La détermination numérique de ces termes au moyen des 2100 vitesses radiales d'étoiles visibles à l'œil nu tirées du catalogue de l'Observatoire Lick donne le résultat suivant :

$$\begin{aligned}\varphi_3 = &+ 0,227(2\gamma^3 - 3\gamma\alpha^2 - 3\gamma\beta^2) - 0,208(4\gamma 2\alpha - \alpha^3 - \alpha\beta^2)\\ &+ 0,926(4\beta\gamma^2 - \alpha^2\beta - \beta^3) + 2,499(\gamma\alpha^2 - \gamma\beta^2) + 0,850\,\alpha\beta\gamma\\ &+ 0,318(\alpha^3 - 3\alpha\beta^2) + 0,388(3\alpha^2\beta - \beta^3) \quad \text{(axes équatoriaux)}.\end{aligned}$$

3. Ce calcul nous a conduit incidemment à la position suivante de l'apex solaire :

$$A = 274^\circ 19', \quad D = + 29^\circ 32'.$$

La vitesse de translation du Soleil est : 19,49 km/sec.

4. Soient Ox' la perpendiculaire abaissée du Soleil sur l'axe de rotation et Oz' la parallèle à cet axe. L'étude théorique du problème montre que φ_3 rapporté à ces axes doit avoir pour expression

$$\varphi_3 = c_3(4\beta'\gamma'^2 - \alpha'^2\beta' - \beta'^3) + 2c_5\alpha'\beta'\gamma' - c_7(3\alpha'^2\beta' - \beta'^3),$$

les autres termes étant nuls.

Adoptons pour Ox' la direction du centre de l'amas local

(Ox) $\quad G = 244^\circ, \quad g = -4^\circ$ (coordonnées galactiques),

et pour Oz' la direction du pôle de cet amas

(Oz') $\quad G = 165^\circ, \quad g = 77^\circ,$

et calculons l'expression de φ_3 par rapport à ces axes :

$$\begin{aligned}\varphi_3 = &\,0,289\,(2\gamma'^3 - 3\gamma'\alpha'^2 - 3\gamma'\beta'^2) - 0,407\,(4\gamma'\alpha'^2 - \alpha'^3 - \alpha'\beta'^2\\ &- 0,305\,(4\beta'\gamma'^2 - \alpha'^2\beta' - \beta'^3) - 0,354\,(\gamma'\alpha'^2 - \gamma'\beta'^2)\\ &- 1,748\,\alpha'\beta'\gamma' + 0,840\,(\alpha'^3 - 3\alpha'\beta'^2) - 1,218(3\alpha'^2\beta' - \beta'^3).\end{aligned}$$

Les termes du troisième degré de V, sans établir nettement la rotation de l'amas local, confirment donc dans une certaine mesure les résultats de notre précédente Note.

5. Oort (¹) et Plaskett (²) avaient étudié les vitesses radiales des étoiles situées dans le plan galactique et avaient développé la fonction V suivant les sinus et cosinus des multiples de la longitude galactique G. Si G_0 désigne la longitude du point où l'axe de rotation perce le plan galactique,

---

(¹) Oort, *Bulletin of the astronomical Institutes of the Netherlands*, n° 132, 1927, p. 79 à 89, et n° 133, 1928, p. 91 à 94.

(²) Plaskett, *Monthly Notices of the royal Society*, 88, 1928, p. 395.

V_0 la vitesse du Soleil et λ la longitude de l'apex, V a pour expression

$$V = K - V_0 \cos(G - \lambda) + A \sin 2(G - G_0) + \ldots.$$

Ces auteurs avaient déterminé A et G_0.

Mais le problème ainsi posé admet quatre solutions. Si A, G_0 est l'une d'elles, les autres sont :

$$\begin{matrix} -A. & A. & -A. \\ G_0 + 90^\circ, & G_0 + 180^\circ, & G_0 + 270^\circ. \end{matrix}$$

Par malheur, le centre de la galaxie est à la longitude 323° alors que le centre de l'amas local se trouve à la longitude 244°, presque à 90° du premier.

Aussi est-on en droit de se demander si la rotation mise en évidence par ces astronomes est celle de la galaxie ou celle de l'amas local.

6. Pour trancher la question, nous avons divisé les valeurs de G_0 obtenues par ces auteurs en deux groupes et nous nous sommes livré à l'étude statistique de ces valeurs.

Le premier groupe comprend les vingt-quatre valeurs de G_0 déterminées au moyen d'étoiles situées à moins de 600 parsecs du Soleil, donc intérieures à l'amas local. Ces vingt-quatre valeurs sont réparties suivant une loi de Gauss avec :

$$\overline{G}_{0,1} = 334^\circ, \qquad \sigma_1 = 16^\circ,2.$$

Le second groupe comprend les neuf valeurs de G_0 déterminées au moyen des étoiles situées à plus de 600 parsecs, donc extérieures à l'amas local, la loi de Gauss correspondante est définie par

$$\overline{G}_{0,2} = 321^\circ,5, \qquad \sigma_2 = 5^\circ,4.$$

Ces deux courbes de répartition sont nettement distinctes. La longitude du centre de l'amas local augmentée de 90° est 334°, celle du centre de la galaxie est 323°.

7. Nous en concluons que les étoiles voisines du Soleil tournent autour du centre de l'amas local et que les étoiles éloignées tournent autour du centre de la galaxie. L'amas local lui-même doit participer à cette rotation autour du centre de la galaxie.

Le mouvement du Soleil dans la galaxie est donc analogue au mouvement de la Lune dans le système solaire.

ASTRONOMIE. — *Sur un chronographe enregistrant le dix-millième de seconde, et son application à la mesure des irrégularités des pendules astronomiques.* Note [1] de M. **P. Lejay**, présentée par M. Deslandres.

J'ai décrit précédemment [2] une méthode permettant d'enregistrer les passages des pendules par la verticale, en leur faisant établir à cet instant une liaison par capacité entre un émetteur et un amplificateur radio-électriques. Je signalais que la précision qu'il était possible d'obtenir par ce procédé dépassait notablement celle des chronographes courants à inscription directe. D'autre part, l'enregistrement sur bandes photographiques à déroulement rapide est très onéreux, et les relevés sont rendus fastidieux par la nécessité de compter les oscillations du diapason qui servent de repères.

Le chronographe qui fait l'objet de cette Note permet de faire près d'une minute d'enregistrement sur un papier photographique de dimension réduite (40×60^{cm}), la vitesse du spot lumineux étant de 120^{cm} par seconde; il présente de plus l'avantage de permettre les relevés au dix-millième de seconde par une simple lecture sur une règle graduée une fois pour toutes; la numération des oscillations du diapason de référence est, de plus, instantanée. Tous les éléments qui composent le chronographe sont d'un emploi courant dans les laboratoires; enfin tout l'appareillage électrique peut être alimenté par le secteur d'éclairage. Ce chronographe pourrait donc être utilisé commodément dans toutes les mesures de durée de haute précision.

L'image d'une fente verticale, éclairée par une lampe à incandescence, est renvoyée par le miroir d'un oscillographe, type Blondel, sur une fente horizontale placée devant le cylindre enregistreur. Un prisme, interposé sur le trajet du faisceau lumineux tourne lentement, de telle sorte qu'en l'absence de tout courant dans l'oscillographe, le spot décrive sur le cylindre une hélice, dont le pas peut être réglé par la vitesse de rotation du prisme. On évite ainsi de faire mouvoir le cylindre parallèlement à son axe, ce qu'il est toujours difficile de réaliser correctement, avec des cylindres de grande dimension.

---

(1) Séance du 15 avril 1929.

(2) P. Lejay, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1827; *Journal des Observateurs*, 11, XII, 1928, p. 205.

Un diapason entretenu électriquement faisant 100 oscillations par seconde est placé devant la fente et l'obture pendant un certain temps très court à chaque oscillation. L'enregistrement est ainsi coupé d'interruptions régulières et rapprochées qui servent de repères pour les relevés.

La vitesse de rotation du cylindre est réglée au moyen d'un régulateur à force centrifuge, de telle sorte que le cylindre fasse à peu près un ou deux tours, à volonté, en cent oscillations du diapason. A cet effet une roue dentée, portant cinquante dents, disposée sur l'axe du cylindre, permet l'observation du diapason par stroboscopie.

Il en résulte deux avantages essentiels pour la rapidité des relevés des enregistrements :

1° Le cylindre et le diapason étant synchrones, la distance qui sépare sur le papier photographique deux interruptions successives de la lumière est constante, et le relevé d'une déviation intermédiaire du spot, due au phénomène étudié, peut être fait, exprimée en centièmes de vibration de diapason (sensiblement en dix-millièmes de seconde), à l'aide d'une règle graduée une fois pour toutes.

2° Le numérotage des oscillations du diapason est très rapide, puisqu'il suffit de compter les tours du cylindre pour avoir les centaines, et que, par suite de la constance de la rotation, les unités se retrouvant toujours les mêmes et sur une même génératrice du cylindre, peuvent également être marquées une fois pour toutes sur le bord du papier photographique.

Pour transformer les relevés exécutés par rapport au diapason en dix-millièmes de seconde, il suffira d'enregistrer les tops d'un garde-temps et de calculer de combien la période du diapason diffère d'un centième de seconde. L'expérience montre que cette correction reste toujours très petite et sensiblement constante ; des tables peuvent être construites qui dispensent de tout calcul. L'évaluation des relevés en secondes de temps demande alors une lecture dans la table et une addition.

Des recherches actuellement poursuivies sur des diapasons spéciaux dont la durée d'oscillation serait absolument constante pourraient faire supprimer dans l'avenir l'intermédiaire du pendule astronomique de référence.

Application à la mesure des irrégularités des pendules astronomiques. — J'ai entrepris avec ce chronographe l'étude des irrégularités des pendules du Bureau International de l'Heure, en enregistrant simultanément les tops des pendules et ceux d'un pendule libre muni du dispositif radioélectrique cité plus haut.

Les premiers enregistrements ont montré immédiatement que le cylindre du chronographe, le diapason et le pendule libre restaient absolument synchrones. La somme des erreurs dues au diapason, au pendule, aux relevés, aux déformations du papier photographique, n'a en aucun cas dépassé 5 dix-millièmes de seconde. Les irrégularités des pendules à contacts sont sensiblement plus grandes. Ainsi la longueur des différentes secondes d'une même minute de la pendule Leroy 1229, généralement réputée bonne, varie de 4 à 5 millièmes de seconde en plus ou en moins; celle des secondes de la pendule Riefler D, généralement réputée médiocre, varie de 5 à 6 centièmes de seconde.

Une partie de ces irrégularités se retrouve systématiquement à chaque minute et tient aux irrégularités des rouages; une autre partie semble accidentelle et doit être due à l'établissement du contact.

On peut conclure de ces premiers essais :

1° Qu'il est possible de prétendre avec le système de pendule préconisé et le chronographe décrit plus haut à la précision du dix-millième de seconde;

2° Qu'une étude préalable des pendules à contacts s'impose pour les mesures au millième; que des mesures au dix-millième avec ces instruments seraient tout à fait illusoires.

GÉOGRAPHIE. — *Le Badakchan*. Note de M. **J. Barthoux**, présentée par M. L. Mangin.

Le Badakchan est la province afghane encerclée par la boucle que fait l'Ab-i-Pandj (partie haute de l'ancien Oxus) à sa sortie des Pamirs et du Ouakhan. Il est limité au Sud par un important affluent du fleuve, la Koktcha et un tributaire de ce dernier, le Ouardoudj et sa limite extrême est marquée par la ville de Zébak située à 30 kilomètres de l'Oxus. Il mesure donc 200 kilomètres du Nord au Sud, et seulement 100 kilomètres de l'Est à l'Ouest.

Avant d'être incorporé dans les limites actuelles de l'Afghanistan, le Badakchan débordait vers l'Est et le Nord, au delà de l'Oxus, englobant les villages échelonnés sur la rive droite de ce dernier ou dans les vallées y aboutissant. Il est divisé en quinze districts imposés par le groupement naturel des villages et les difficultés des communications. Ce sont :

1° Le long de l'Oxus, et de l'amont à l'aval : l'*Ichkachim* avec un village

de ce nom, siège d'une petite garnison, position qui commande les vallées de l'Oxus et du Ouardoudj et surveille les routes du Turkestan chinois, de l'Afghanistan et du Tchitral; le *Ghâran*, le *Chighnan*, le *Rouchan*, le *Daouraz*.

L'Ab-i-Pandj doit son nom à ces cinq districts impraticables : *eau* (rivière) *des cinq* [districts, gorges]. Passé le sommet de la courbe, se succèdent : le *Ragh* et le *Daoung*, pays des orpailleurs de l'Oxus et de la Koktcha, puis sur le *Roustâk*. Entre les deux derniers a été créé le *Tchaï-âb*.

2° Le long du Ouardoudj : le *Zébâk*, le *Ouardoudj*, le *Barak* et le *Djerm*. Le Barak tient son nom de la vallée qu'il encercle, tributaire, r. d., du Ouardoudj.

3° Le long de la Koktcha : *Faïzâbâd*, la capitale et l'*Haftal* par lequel on rejoint le Roustâk.

4° A l'intérieur le *Chioua*.

Le pays montagneux est très accidenté et dénudé; les points culminants du Darouaz et du Rouchan dépassent 4000^{m}. Il est d'un accès d'autant plus difficile que les neiges le recouvrent près de huit mois de l'année. Le chemin le plus praticable suit l'Oxus, et pendant la mauvaise saison, le fleuve congelé constitue la seule voie de communication en usage.

Vers l'Ouest, il s'abaisse sur la plaine turkestane qu'amorce le Roustâk.

L'Oxus y coule entre des berges profondes et abruptes. Du Ouakhan au Daoung, il descend de 2600^{m} à 900^{m}, et à l'embouchure de la Koktcha, son altitude est 400^{m}. Jusqu'au Daoung, il porte le nom d'Ab-i-Pandj, et en aval celui de Daria-i-Amou, imposé par une ancienne ville dont la situation est perdue; son cours est alors maîtrisé par la plaine, et son débit en cet endroit est sensiblement celui du Danube.

La Koktcha est torrentielle sur presque toute sa longueur; avec un cours plus rapide, on peut lui attribuer l'importance de la Seine. Dans sa partie basse sur un quart de sa longueur, son lit encaissé dans des berges abruptes plongeant à 50° est inaccessible, même aux piétons.

Les cours d'eau de l'intérieur, à l'exception du Chioua et du Dargo (Darouaz), n'ont qu'une faible importance. Leur embouchure est toujours marquée par un modeste village s'étalant sur leurs cônes de déblais. Dans leur partie haute, leurs eaux s'écoulent lentement en méandres compliqués fixés par un feutrage de courts herbages constituant au fond de chaque vallée un ruban marécageux apprécié comme pâturage. En approchant de l'Oxus, la pente s'accroît et ils deviennent rapidement torrentiels.

Les habitants sont en majorité Tâdjiks. Le Roustâk est peuplé d'Uzbeks. La population de l'Est est chiite; elle parle divers dialectes indo-iraniens variant d'un district à l'autre, et ne comprend pas le persan en usage dans

le reste du pays. A l'exception de Faïzâbâd, dont la population atteint 15000 habitants, le Badakchan est dépourvu de villes. Les seuls villages importants de Tchaï-âb, Roustâk et Djerm n'ont guère que 200 à 300 maisons.

La population est rare le long de l'Oxus, l'intérieur du pays est dépeuplé. Le Ouardoudj et le Barak dont les villages verdoyants sont enfouis dans des vergers où dominent les noyers, les abricotiers et les mûriers sont les districts les plus peuplés. Ils peuvent mobiliser trente mille soldats.

Le Badakchan est gneissique au Centre et à l'Est, constituant ainsi le prolongement de l'Hindou-Kouch. Les gneiss s'étendent à l'Ouest jusqu'à Kâlâ-Yaoun et au Nord, ils ne dépassent pas Kâlâ-Ouamâr. Leur bordure Nord et Ouest est formée de schistes verdâtres azoïques, mais dans le Daoung se retrouve le dévonien du col d'Hadjikak. De là et sur la bordure occidentale du Roustâk s'étendent les grès redressés du Sioualik (miocène), grès grisâtres, *sel et poivre*, avec intercalations fréquentes de conglomérats. Ces grès sont très relevés, jusqu'à 70°, de direction N 75° Est et pendent au SSE. Dans le Tchâï-âb, ils deviennent horizontaux. Aux environs de Roustâk, ils couronnent stratigraphiquement des formations anciennes dont je n'ai pu déterminer l'âge.

Dans les gneiss apparaissent de grands bancs de cipolins très minéralisés et qui suivent les plans de gneissification. On y trouve généralement des spinelles et de la phlogopite en abondance. A l'embouchure du Siz, dans le Ghâran, se trouve, à mi-flanc de la montagne, un de ces bancs qui constitue le gisement de rubis balais, le seul connu jusqu'au moment où furent découverts les gîtes de Ceylan. Le gîte du Siz est rive droite du fleuve; il m'était donc inaccessible en raison des événements politiques qui interdisent aux étrangers l'accès du territoire soviétique, à ce moment-là (1926).

C'est des montagnes s'élevant à l'ouest du Ghâran, que provenaient les améthystes et le grenat almandin connus sous le nom persan de *lâl*.

Dans la haute Koktcha, en aval de Robât, j'ai revu le gîte de lapis-lazuli dont Marco Polo nous a signalé l'existence et que le voyageur anglais Wood a repéré voici un siècle. L'entrée de la galerie, aussi bien que celle du gîte de rubis, avait été murée. Le lapis-lazuli imprègne le cipolin au point de se substituer à lui, donnant ainsi une pierre d'un bleu uniforme tachetée de pyrite, ce qui, joint à sa couleur d'une pureté unique, le fait rechercher par tous les lapidaires orientaux.

Il ne m'a pas été possible de retrouver les mines d'argent (galène argentifère?) que Marco Polo prétendait exploitées dans cette province; mais, rubis et lapis-lazuli mis à part, il est évident que le pays est loin d'avoir la richesse que lui attribue le célèbre voyageur vénitien.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les pellicules sphériques électrisées et l'effet Stark.* Note de M. **L. Décombe**, présentée par M. Ch. Fabry.

1. Désignons par p_1, p_2, p_3 les trois nombres entiers qui, dans la théorie de l'effet Stark, se rapportent respectivement aux deux paramètres paraboliques et au paramètre azimutal servant à définir la position de l'électron. La quantité $p = p_1 + p_2 + p_3$ représente le rang de l'orbite. Soient $\mathfrak{N}_1$, $\mathfrak{N}_2$, $\mathfrak{N}_3$ les fréquences de variation de chacun de ces paramètres. En l'absence de champ électrique l'orbite est fermée et les trois quantités $\mathfrak{N}_1$, $\mathfrak{N}_2$, $\mathfrak{N}_3$ se confondent avec la fréquence $\mathfrak{N}$ de la révolution orbitale.

Soient de plus, en l'absence de champ, $\mathfrak{W}$ l'énergie de cet électron sur l'orbite de rang p et $\mathfrak{W}'$ ce qu'elle devient lorsque le champ est établi. Si l'on s'en tient aux termes contenant la première puissance du champ F ces quantités satisfont, comme on le sait, aux relations suivantes :

$$\frac{\mathfrak{N}_1 - \mathfrak{N}_3}{p} = \frac{\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_3}{-p} = \frac{\mathfrak{N}_3 - \mathfrak{N}}{p_1 - p_2} = \frac{\mathfrak{W}' - \mathfrak{W}}{hp(p_1 - p_2)} = f, \tag{1}$$

f désignant la quantité $\frac{3h\mathrm{F}}{8\pi_2 m\mathrm{E}}$.

Introduisons les fréquences pulsatoires n_p et n'_p de l'électron orbital de rang p, en présence et en l'absence du champ. Nous avons $\mathfrak{W} = h(n_p - n_0)$ et $\mathfrak{W}' = h(n'_p - n_0)$, n_0 désignant la fréquence pulsatoire d'un électron libre et au repos. En combinant ces relations avec (1) on obtient les énoncés suivants :

Sur l'orbite de rang p la variation de la fréquence pulsatoire de l'électron ($\Delta n_p = n'_p - n_p$) *due au champ est égale à p fois la variation de la fréquence azimutale de révolution. Elle est aussi égale à* ($p_1 - p_2$) *fois la différence qui existe entre la fréquence azimutale et l'une ou l'autre des fréquences paraboliques. Elle est encore égale à* $p(p_1 - p_2)$ *fois la fréquence fondamentale f.*

Si l'on admet que les pulsations harmoniques de la pellicule sphérique électrisée à laquelle nous assimilons l'électron soient analogues à celles des cloches [1] on obtient encore l'énoncé suivant :

Sur l'orbite de rang p la variation de la fréquence azimutale de révolution due au champ est égale à p fois la variation de fréquence du p^ième harmonique de la pulsation électronique.

---

[1] Voir *Comptes rendus*, **187**, 1928, p. 823.

2. Considérons maintenant deux orbites distinctes, l'une de rang $p(=p_1+p_2+p_3)$, l'autre de rang $q(=q_1+q_2+q_3)$. En l'absence de champ, la fréquence d'émission lumineuse ν est égale à n_p-n_q. En présence du champ, elle devient, par exemple, $n'_p-n'_q$ et l'effet Stark se mesure par la variation $\Delta\nu=n'_p-n_q-(n_p-n_q)=\Delta n_p-\Delta n_q$.

Comme pour l'effet Zeeman, la variation de fréquence $\Delta\nu$ est donc conditionnée par les battements *secondaires* d'origine pulsatoire déterminés par la présence du champ, la fréquence f jouant le rôle de la fréquence de la précession orbitale dans l'effet Zeeman. Toutefois, la relation qui rattache entre elles ces deux quantités est ici plus générale ([1]).

3. Dans une Note récente ([2]), M. Sevin propose, du spectre X continu, une explication qu'il considère comme différant complètement de mes conceptions personnelles antérieurement exposées ([3]). Le seul point cependant sur lequel le mécanisme de M. Sevin diffère du mien n'est pas explicité dans sa Note. Par fréquence propre de l'électron M. Sevin entend, en effet, *une fréquence de vibration dans une quatrième dimension réelle*, tandis que je désigne sous ce nom *une fréquence de pulsation dans l'espace euclidien ordinaire*. Mais pour tout le reste (freinage de l'électron par l'anticathode, modification concomittante et progressive de la fréquence entre deux limites déterminées dont l'une est égale à zéro et, finalement, production de battements identifiables au spectre X continu avec sa limite bien connue du côté des hautes fréquences), le développement de M. Sevin est identique au mien.

Une autre Note du même auteur sur l'interprétation ondulatoire de l'effet Compton ([4]) appelle aussi quelques remarques.

On sait que l'effet Compton peut être directement rattaché à l'effet Doppler moyennant l'attribution d'une valeur convenable à la vitesse de l'électron diffuseur. Tout revient à interpréter ondulatoirement cette condition. Pour cela M. Sevin écrit que « le chemin parcouru par l'électron pendant le temps $\frac{1}{\nu_1}$ est égal à un nombre entier n de longueurs d'onde $c\tau_1$ ». A la notation et aux termes en $\frac{v^2}{c^2}$ près, finalement négligés par M. Sevin, cet

([1]) *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 865. Lorsque la raie primitive ne subsiste pas, il y a lieu d'envisager les battements secondaires de fréquence 2ν qui se produisent entre deux radiations symétriquement déplacées par rapport à la raie primitive.

([2]) *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 911.

([3]) *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1263.

([4]) *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 986.

énoncé, lorsqu'on y fait avec l'auteur $n = 1$, est équivalent à la condition de résonance (seconde forme) que j'ai explicitée dans ma Note sur la question [1]. Il ne saurait d'ailleurs en être autrement. Du moment où l'on cherche à déterminer la vitesse de recul par une relation entre la vibration incidente et la fréquence électronique on ne peut que retrouver, sous une forme ou sous une autre, les résultats que j'ai obtenus.

PHYSIQUE. — *Sur le calcul des machines électrostatiques.* Note de M. **Henri Chaumat**, présentée par M. d'Arsonval.

Il est un fait frappant : c'est l'ignorance où nous sommes du fonctionnement des machines électrostatiques.

Dans le calcul des machines dynamo-électriques, des alternateurs ou des transformateurs, on part de lois fondamentales bien établies; on peut étudier des formes, déterminer des dimensions pour une puissance déterminée à vitesse donnée; on peut précalculer les pertes et le rendement.

Dans le domaine des machines électrostatiques, qu'elles soient à frottement ou à influence, il y a toujours, soit constamment, soit au début, pour l'amorçage, un développement d'électricité par le frottement. Or il n'y a rien de plus mal connu et de plus mystérieux encore que ce phénomène.

Laissons de côté les machines à frottement qui ont un rendement forcément très mauvais, pour ne retenir que les machines modernes dites à multiplication et à influence. Dans la plus réussie d'entre elles, la machine de Wimshurst, on peut faire une ébauche de théorie et se rendre compte de ce qu'on a appelé l'*effet de multiplication*. Il suffit, dit-on, d'une trace d'électricité pour concevoir que la machine s'amorce. On peut dire qu'on *multiplie une quantité inconnue par un facteur indéterminé*. Il n'est pas possible d'avouer plus complètement que l'empirisme règne ici en maître.

Il paraît cependant possible de calculer une machine électrostatique avec la même rigueur et la même précision qui sont de règle dans tout le domaine de l'Électrotechnique actuelle. Il faudra répudier tout frottement et prendre comme point de départ une source à potentiel constant qui sera par exemple une batterie d'éléments de piles ou d'accumulateurs jouant le rôle d'une *excitatrice*.

Chargeons un condensateur de capacité C avec cette source. Son énergie

---

(1) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1607.

sera

$$W = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C},$$

Q désignant, suivant la terminologie habituelle, la valeur absolue de la charge de chacune des armatures.

Si l'on imagine que la capacité varie *à charge constante* (le condensateur étant isolé de la source) l'énergie électrique variera et l'on aura une machine.

Si la capacité diminue, l'énergie électrique augmente et l'on a une *génératrice*. Si la capacité augmente, l'énergie électrique diminue et l'on a un *moteur*.

Les deux machines sont évidemment réversibles et l'on conçoit le mécanisme de la mise en jeu de l'énergie mécanique. Pour faire varier la capacité, il faudra faire varier la distance entre les armatures chargées d'électricités de noms contraires et, pour cela, dépenser, contre les forces électriques, un travail positif ou négatif dans lequel on trouve l'équivalent de la variation d'énergie électrique.

On pourrait imaginer que l'on fasse varier la capacité de condensateurs immobiles par le jeu de commutateurs tournants qui modifient simplement les connexions. A coup sûr, il n'y a pas ici mise en jeu de travail mécanique et l'on peut affirmer *a priori* que la charge varie et que c'est l'énergie électrique qui se maintiendra constante aux pertes près. Nous aurons ici un *transformateur*. C'est à ce type d'appareils qu'appartient la machine autrefois célèbre créée par Gaston Planté sous le nom de machine rhéostatique.

Revenons aux machines proprement dites. On conçoit qu'il soit possible de réaliser des capacités de valeur variable à l'aide de pièces conductrices tournantes. Si l'on fait diminuer la capacité en fonction du temps suivant une loi quelconque fixée *a priori*, comme on a toujours :

$$Q = CU$$

et que la charge est constante, on pourra réaliser une génératrice donnant une tension variable, en fonction du temps, suivant une loi quelconque fixée *a priori*. On pourra réaliser une tension sinusoïdale et construire des génératrices monophasées, diphasées, triphasées.

On conçoit l'infinie variété des machines que l'on pourrait construire en

s'inspirant des idées générales qui précèdent. On pourrait réaliser des tensions variant, en fonction du temps, suivant des lois nouvelles et jusqu'ici sans applications et qui peuvent avoir des propriétés inattendues.

ÉLECTRICITÉ. — *Force électromotrice réversible d'électrolyse.* Note de M. J. **Vuillermoz**, présentée par M. A. Cotton.

La différence de potentiel existant entre une solution $2N.SO^4H^2$ et une électrode de platine polarisée négativement avec une densité de courant de 0,2 à 2 mA par centimètre carré a été observée à l'instant de la rupture du courant et pendant la première demi-seconde de dépolarisation spontanée.

1° La rupture simple du courant ne se traduit pas par une variation instantanée de la différence de potentiel.

2° La rupture du courant accompagnée d'une décharge statique à travers le contact électrode-électrolyte provoque une variation instantanée de la différence de potentiel. En employant des décharges mettant en jeu des quantités d'électricité croissantes q_1, q_2, ..., la variation instantanée u_1, u_2, ... est de plus en plus en grande.

3° Les décharges étant de sens inverse au courant polarisant, l'ensemble des courbes de dépolarisation consécutives à cette variation instantanée représente un réseau pouvant être divisé en deux parties par une certaine droite de faible coefficient angulaire et d'ordonnée à l'origine voisine de $-0^v,49$ (1).

Toutes les courbes paraissent tendre asymptotiquement vers cette droite, les unes par valeurs croissantes de la différence de potentiel, les autres par valeurs décroissantes. Pour une décharge déterminée q_n ayant provoqué une variation instantanée u_n, la courbe de dépolarisation se confond avec cette droite.

Ces résultats s'expliquent par l'assimilation du contact électrode-électrolyte à deux portions de circuit en parallèle, l'une comportant un condensateur, l'autre la résistance de passage et la force électromotrice réversible.

Normalement, la dépolarisation serait la superposition d'une dépolarisation électrostatique et d'une dépolarisation chimique.

(1) Valeur notée par rapport à l'électrode | Hg | HgCl | K Cl sat. |.

Les décharges envoyées à travers le contact agiraient sur le condensateur électrode-électrolyte. Le rapport $C = \frac{q_1}{u_1} = \frac{q_2}{u_2} = \ldots$ représenterait la capacité vraie. On trouve $C = 10$ à 40 microfarads par centimètre carré.

Dans les courbes de dépolarisation consécutives aux décharges statiques, seule la dépolarisation électrostatique serait modifiée. Après la décharge q_n la dépolarisation électrostatique ne se manifesterait plus.

— 0ᵛ,49 serait la force électromotrice réversible d'électrolyse.

u_n variable de 0ᵛ,1 à 0ᵛ,5, serait la chute de potentiel due à la résistance de passage pendant l'électrolyse.

PHYSIQUE. — *Mesure de la tension interfaciale entre les huiles minérales et les solutions aqueuses. Influence du degré de raffinage et du degré d'altération des huiles.* Note [1] de MM. **H. Weiss** et **E. Vellinger**, présentée par M. A. Rateau.

Nous avons vu [2] comment la tension interfaciale d'un système d'huile minérale — solution aqueuse d'électrolyte était susceptible de varier sous l'influence du pH et de la nature des électrolytes de la phase aqueuse. Nous avons appliqué cette technique à l'étude du degré de raffinage des huiles minérales et de leur altération en service.

Lorsqu'on examine la tension interfaciale d'huiles ayant subi un raffinage plus ou moins poussé, on constate que la courbe de la tension interfaciale en fonction du pH peut prendre toutes les formes intermédiaires comprises entre les deux catégories indiquées dans notre précédente Note. Les huiles donnant une courbe rentrant dans la catégorie I peuvent se distinguer, en outre, par la valeur absolue de la tension interfaciale maximum, comme le montre la figure 1. Ces courbes se classent dans le même ordre que le degré de raffinage des huiles. La courbe 207 correspond à une huile surraffinée parfaitement incolore, la courbe 206 à une huile légèrement jaune d'un degré de raffinage moindre, enfin la courbe 205 correspond à une huile jaune brun dont le degré de raffinage est encore moindre. Ces trois huiles sont obtenues à partir du même brut. Lorsque le raffinage est

---

(1) Séance du 15 avril 1929.

(2) H. Weiss et E. Vellinger, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 901.

encore moins poussé, on obtient des courbes rentrant dans la catégorie II, c'est-à-dire dont l'extrémité correspondant aux forts pH plonge rapidement vers l'axe des pH. Cependant nous avons rencontré certaines huiles, dites surraffinées, qui présentaient également une courbe avec chute

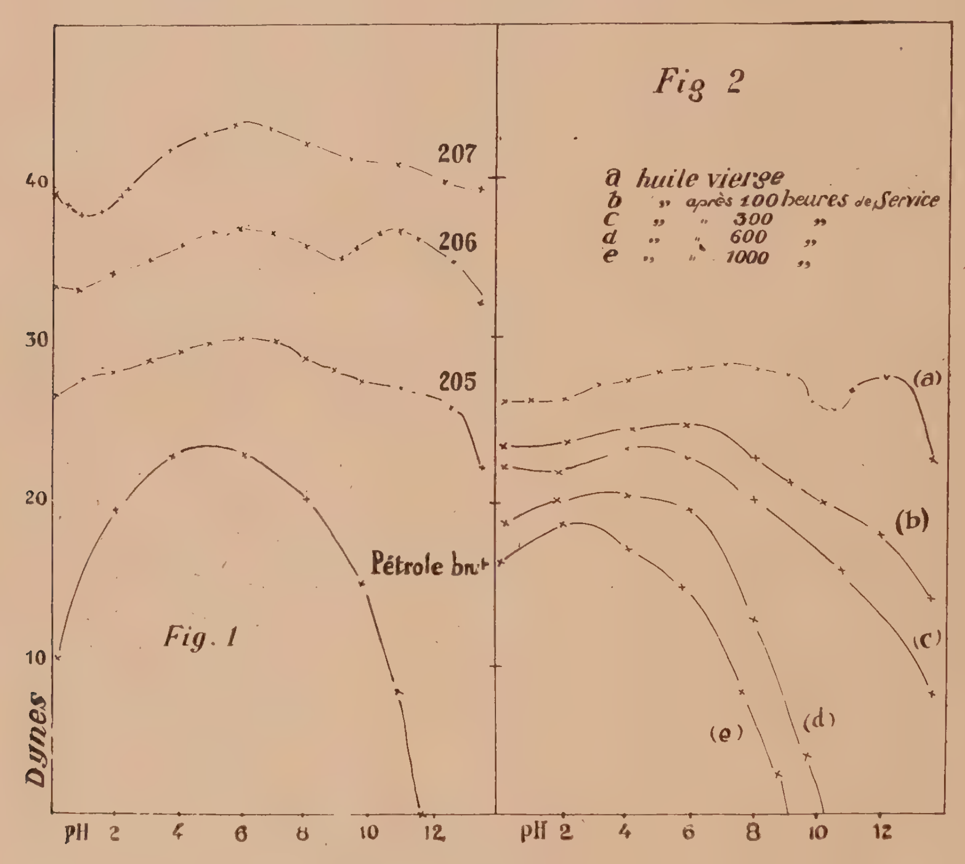


Fig. 1. — Influence de raffinage sur la forme des courbes de tension interfaciale entre les huiles minérales et les solutions aqueuses de pH divers.

Fig. 2. — Influence de l'altération en service sur la forme des courbes de tension interfaciale entre les huiles minérales et les solutions aqueuses de pH divers.

rapide aux forts pH. Ces huiles semblent contenir un constituant qui possède une action dépressive sur la tension interfaciale aux deux extrémités de l'échelle des pH, mais plus spécialement pour la région des pH élevés, et dont la présence semble liée à l'origine de l'huile, au mode de raffinage et au degré d'altération.

Les courbes des fractions légères extraites du pétrole brut se placent dans la même région de tension interfaciale que les huiles blanches surraffinées. Dans ce cas également, elles semblent se suivre au point de vue tension interfaciale décroissante dans l'ordre du degré de raffinage des fractions correspondantes, c'est-à-dire : essence normale, éther de pétrole, essence tourisme, lampant.

Réciproquement, l'altération des huiles minérales en service a pour résultat l'abaissement de la tension interfaciale. Dans une même huile, et pour des degrés d'altération croissante, les courbes de la tension interfaciale en fonction du pH de la solution aqueuse sont décalées dans le sens d'une diminution des tensions (voir *fig.* 2). L'extrémité des courbes correspondant aux forts pH plonge progressivement. Cette disposition des courbes traduit l'altération chimique des huiles avec une grande sensibilité. L'abaissement de la tension interfaciale ne se poursuit pas indéfiniment. Si l'on représente la tension interfaciale pour un pH déterminé en fonction des heures de service (ou des heures de chauffage lorsqu'il s'agit d'une altération artificielle), l'on obtient une courbe présentant d'abord une chute rapide qui tend ensuite vers un palier.

Pour des temps de service ou de chauffage identiques, la tension interfaciale de diverses huiles ne décroît pas dans la même proportion. Cette décroissance, qui se fait plus ou moins rapidement, nous donne des indications sur la vitesse d'altération de l'huile.

Il ressort de ce qui précède que la tension interfaciale des huiles altérées tend de plus en plus vers la tension des huiles insuffisamment raffinées, l'altération pouvant être considérée comme un processus inverse du raffinage.

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre d'arc du samarium. Mesures faites à la pression normale entre* $\lambda = 2750$ I. A. *et* $\lambda = 2200$ I. A. Note [1] de M. S. **Piña de Rubies**, présentée par M. G. Urbain.

Dans une Note précédente nous avons arrêté les mesures des raies nouvelles du samarium vers la longueur d'onde de 2750 I. A.; nous les poursuivons dans le présent travail jusqu'à 2200 I. A. environ.

---

[1] Séance du 15 avril 1929.

Spectre d'arc du samarium à pression normale.

Longueur d'onde.	Intensité.	Longueur d'onde.	Intensité.	Longueur d'onde.	Intensité.	Longueur d'onde.	Intensité.
2748,73	1	2704,82	1	2646,7	1 a??	2558,51	1
47,8	0	03,58	1	44,1	1 ?	54,87	1
46,87	1	02,49	1 dif. r.	42,83	1+	50,2	1 ?
45,74	1	01,79	1	40,27	3	44,66	2
45,33	1	01,3	0	40,11	1	38,08	1+
44,91	1	2700,69	1+	38,03	1	36,18	1+
44,59	1 Fe?	2698,28	2	36,30	1	22,2	0
44,07	1 Fe?	98,08	2	33,3	1	16,81	1
42,46	2 Fe?	96,13	2	31,80	1 a	15,35	1
41,22	1	93,93	1	30,22	1+?	09	1
40,60	1	93,74	1+	29,66	1	07,22	1
40,12	1	93,35	3	28,16	2+	02,27	1
39,90	1+	〃 91,9	0	27,99	1	2501,88	1
37,95	1	90,89	2	27,77	1	2488,8	1
37,66	1	89,37	1	24,47	1+	84,96	1+
35,8	1 d	88,61	1+	22,92	2	80,62	1
34,8	1	87,03	1	21,20	1+	75,41	1+
34,43	1+	85,25	1+	16,35	1	73,94	1
32,42	2	84,59	1	10,04	2	71	1
31,5	0	83,39	1	09,26	1+	41,16	1+
31,10	1	80,78	1	08,26	1	16,01	1
〃 29,69	1	80,15	1	04,44	1+a d	2413,94	1
29,1	1	〃 77,7	0	02,46	1	〃2398,58	1 Ca?
28,38	2	77,07	1+	2601,31	0	〃 97,14	1
27,16	1+	75,15	3	2597,9	0 ?	〃 90,69	1
26,24	1 Fe?	72,39	1	97,11	1	〃 89,38	1
24,3	1	71,01	1	96,12	1 ?	〃 83,48	1
23,1	1	69,40	1	90,2	0 a	77,68	1
〃 22,01	1	〃 68,82	1	89,50	1 a	57,9	1
18,15	1	66,0	1+d	88,67	2	31,28	1+
17,27	1 d?	63,4	1	83,9	1	27,16	0
〃 15,72	1	62,43	2	80,5	1	20,58	0
14,78	1	59,0	1 ?	77,27	2	2319,00	1+
13,48	1+a	58,5	1 ?	〃 74,34	1	2288,84	1+
12,49	1 a	57,66	2	72,21	1+	88,46	1+
12,09	1 a d	55,27	1 a	69,73	1	87,52	1
09,42	1	53,95	1 a	66,40	1+	84,98	1
〃 07,96	3	〃 52,0	1	65,31	1		
05,66	1	50,73	1 ?	59,5	1+		
05,54	1	49,15	3	58,70	1		

a, bords pas nets; d, double; dif. diffuse; r, vers le rouge; ?, raies coïncidant avec d'autres éléments; 〃, raies n'ayant été l'objet que d'une seule mesure.

SPECTROSCOPIE. — *Séparation des divers spectres d'étincelle de l'antimoine.* Note de M. **R. Soulillou**, présentée par M. Ch. Fabry.

L'étude spectroscopique de la décharge sans électrodes permet de séparer le spectre d'un élément en plusieurs groupes sensiblement homogènes, dont les caractères (intensité et longueur des raies) dépendent de la pression du gaz et du régime de la décharge. Dans un grand nombre de cas (néon, mercure, phosphore, etc.), ces groupes ont été identifiés avec les spectres correspondant aux étapes successives de l'ionisation.

Cette méthode a été appliquée à l'antimoine, purifié avec soin et introduit par distillation lente dans un tube cylindrique de silice fondue transparente. Le champ spectral étudié s'étend de 3800 à 1900 Å, et la classification obtenue porte sur près de 300 raies, comprenant un grand nombre de raies nouvelles.

Le spectre de moindre excitation ne renferme que les raies d'arc indiquées dans les tables classiques, ainsi que les raies ayant pour longueurs d'onde : 2858,04; 2073,06; 1989,96 et 1970,50, déjà signalées par Malurkar [1].

Les raies d'étincelle peuvent être réparties dans trois groupes E_1, E_2 et E_3 (vraisemblablement Sb II, Sb III et Sb IV), correspondant à des excitations d'intensité croissante. Les deux derniers sont parfaitement homogènes, mais le spectre E_1, qui est le plus riche en raies, semble constitué par deux sous-groupes E_1 et E'_1 (la discrimination entre ces deux types d'évolution est d'ailleurs très difficile, ou même impossible, pour un grand nombre de raies). A part quelques exceptions, cette classification est en bon accord avec les observations de Kimura et Nakamura [2] relatives aux longueurs relatives des raies dans le spectre de l'étincelle.

Les spectres de raies sont accompagnés d'une émission continue peu intense qui, pour les faibles excitations, est localisée dans une région annulaire, au voisinage de l'enroulement du tube. On obtient ainsi, sur les spectrogrammes, deux bandes symétriques dont l'intensité diminue vers le centre du champ. Pour les tensions plus élevées, le spectre continu est émis par la région centrale du tube et se traduit alors par un trait axial. En aucun cas, le raccordement du spectre continu aux raies des divers spectres d'étincelle n'a été observé.

---

(1) *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 1928, p. 85.

(2) *Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 3, 1924, p. 50.

Dans les tableaux suivants sont mentionnées quelques raies intenses caractéristiques des divers groupes du spectre d'étincelle. Les longueurs d'onde ont été mesurées directement sur les clichés (à quelques centièmes d'angström près), en utilisant comme étalons les raies du fer ou du cuivre, suivant la région étudiée.

Groupe E_1 (¹).				Groupe E_2.		Groupe E_3.	
Int.	λ.	Int.	λ.	Int.	λ.	Int.	λ.
4.....	3719,60*	5.....	2889,93*	6.....	3738,58	8.....	3687,01
4.....	3691,48*	6.....	79,62*	5.....	3651,68	10.....	3425,89
6.....	29,88*	5.....	62,84*	8.....	3566,40	4.....	3374,60
5.....	03,17*	5.....	26,60*	8.....	59,23	4.....	3288,17
8.....	3597,53	5.....	2797,74*	7.....	33,58	4.....	87,70
8.....	3498,50	4.....	88,93*	7.....	19,20	6.....	3024,62
8.....	73,63	5.....	75,80*	8.....	04,30	6.....	2857,07
4.....	59,22*	5.....	64,68*	8.....	3336,90	10.....	2740,99
5.....	3366,90*	7.....	2656,60	7.....	2913,27	5.....	14,96
5.....	33,19*	5.....	10,47	10.....	2790,39	5.....	14,70
4.....	07,23*	5.....	2571,35	6.....	86,00	5.....	00,11
5.....	04,10	5.....	67,76	8.....	2669,52	6.....	2681,77
8.....	3241,30	6.....	65,37	10.....	17,28	5.....	66,80
8.....	3040,75	4.....	57,45*	10.....	2590,20	10.....	32,10
7.....	21,90	7.....	43,82	8.....	07,72	6.....	2594,10
7.....	11,04	6.....	2296,01	5.....	2482,60	4.....	14,08
7.....	2981,08	7.....	03,66	5.....	79,17	6.....	2105,46
7.....	66,12	6.....	2190,95			5.....	2087,95
4.....	23,10*	8.....	70,21			5.....	76,37
6.....	2891,37	8.....	2054,01				

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre continu du tube à hydrogène.* Note de MM. **D. Chalonge** et **M. Lambrey**, présentée par M. Ch. Fabry.

Dans une précédente Note [2] nous avons décrit un modèle de tube à décharges permettant de produire avec une grande intensité le spectre continu de l'hydrogène [3]. Nous résumons ici les premiers résultats d'une

---

(¹) Le signe * indique les raies E_1, dont l'excitation semble nécessiter des tensions un peu plus élevées.

(²) Lambrey et Chalonge, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1057.

(³) Bay et Steiner (*Zeitschrift für Physik.*, 45, 1927, p. 337) ont décrit depuis un tube analogue.

nouvelle étude des conditions de fonctionnement et de la constitution du spectre d'un certain nombre de ces tubes.

Ils sont tous constitués essentiellement par un tube étroit ayant une longueur de 5 à 12^{cm} et un diamètre intérieur de 2 à $4^{mm},5$ prolongé par deux parties plus larges renfermant ou supportant les électrodes. Une fenêtre de quartz permet l'observation en bout. Avant scellement ils sont remplis d'hydrogène pur et sec sous quelques millimètres de pression au moyen d'un osmorégulateur. Au point de vue de l'excitation électrique, les uns, à électrodes intérieures, utilisent un courant de basse fréquence (50 périodes) de 10 à 150 milliampères sous 1000 à 2500 volts, les autres, à électrectrodes extérieures, (bagues de cuivre enroulées sur les extrémités) sont alimentés par le courant de haute fréquence (500000 périodes) fourni par le générateur d'ondes entretenues Beaudouin.

1° *Influence de la pression d'hydrogène.* — Lorsque la pression croît l'intensité du spectre continu passe par un maximum pour une pression comprise entre 2 et 3^{mm}. D'ailleurs la variation de l'intensité entre $1^{mm},5$ et 4^{mm} est très lente.

2° *Influence du régime de la décharge.* — Pour une pression donnée, les intensités des diverses radiations croissent proportionnellement entre elles et à peu près proportionnellement à l'intensité du courant de décharge. La répartition de l'énergie dans le spectre ne subit donc pas de modification sensible.

3° *Comparaison des spectres émis par les différents tubes.* — Nous avons photométriquement comparé trois tubes très différents : l'un (¹) (A) à électrodes d'aluminium (pression 3^{mm}) fonctionnant sous une différence de potentiel de 1150 volts avec un courant de 41 milliampères l'autre (B) à petites électrodes de tungstène (pression $4^{mm},5$ fonctionnant sous 2600 volts avec 10 milliampères, le troisième (C) à électrodes extérieures (pression $2^{mm},5$). La répartition de l'énergie dans le spectre des deux tubes A et B est exactement la même entre 2300 et 4500 A. Le spectre de C s'écarte légèrement de celui des deux autres, mais la majeure partie de la différence peut s'expliquer par l'absorption d'une partie du rayonnement de ce tube par l'ozone qu'il crée en abondance (tube entièrement en silice fondue).

Il semble donc que la répartition de l'énergie dans les spectres continus émis par des tubes très différents, diffère extrêmement peu.

4° *Comparaison du spectre continu de l'hydrogène à celui du cratère posi-*

(¹) Modèle Dunoyer.

tif de l'arc au charbon. — La comparaison a été faite photographiquement entre 2200 et 4400 Å. Supposant que le cratère positif de l'arc rayonne comme un corps noir à 3750°, nous avons calculé la répartition de l'énergie entre les diverses radiations du spectre de l'hydrogène. Voici en unités relatives les valeurs obtenues :

λ.	Intensité.	λ.	Intensité.	λ.	Intensité.	λ	Intensité.
2200....	23,0	2800....	14,6	3400....	5,4	4000....	2,8
2400....	22,0	3000....	10,4	3600....	4,2	4200....	2,4
2600....	19,0	3200....	7,1	3800....	3,4	4400....	2,1

La précision de ces déterminations n'est pas très grande surtout pour les longueurs d'onde les plus courtes. Il apparaît cependant que l'intensité du spectre croît régulièrement depuis 4400 Å et très probablement depuis le rouge jusqu'à 2200 Å, où elle semble atteindre un maximum. (Ces résultats sont naturellement rapportés à une courbe de dispersion normale.)

L'ensemble de ces observations : allure de la répartition énergétique, intensité lentement variable avec la longueur d'onde, similitude des spectres obtenus dans des conditions très différentes, suggère l'emploi possible de ces tubes comme étalons d'intensité dans l'ultraviolet.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une nouvelle méthode d'étude du comportement électrochimique des corps en solution très diluée.* Note de M. **F. Joliot**, présentée par M. Perrin.

Pour déterminer le potentiel du dépôt électrochimique d'un corps sur une électrode inattaquable (or ou platine) on mesure le courant d'électrolyse i correspondant à différents potentiels de l'électrode E. On constate un accroissement brusque de ce courant à partir d'un certain potentiel et simultanément le corps apparaît sur l'électrode. Le point de rencontre du prolongement de la partie rapidement ascendante de la courbe $i = f(E)$ avec l'axe des potentiels détermine le potentiel de dépôt du corps étudié dans les conditions de l'expérience. Il est impossible d'employer cette méthode lorsque la concentration de la solution est très faible; le courant dû la décharge des ions du métal étudié devient une très petite fraction du courant total correspondant en majeure partie au transport des ions hydrogènes. Dans le cas des radioéléments qui sont présents en solution en quantité minime (10^{-16} à 10^{-6} gr) on mesure la vitesse du dépôt de

l'élément sur l'électrode maintenue à potentiel constant. La courbe obtenue en portant en ordonnées les vitesses de dépôt et en abscisses les potentiels correspondants présente une montée brusque permettant la détermination du potentiel critique de dépôt. Le dosage des quantités déposées s'effectue par la mesure de la radioactivité du corps. Dans une Note précédente (1) j'ai décrit un appareil permettant l'étude de ces phénomènes d'une façon continue et éliminant les manipulations des électrodes. Le but de la présente Note est de décrire une méthode semblable applicable aux corps ordinaires inactifs en solution très diluée.

Principe. — On détermine la vitesse de dépôt du corps étudié par la mesure de l'augmentation de la densité optique d'une électrode d'or ou de platine transparente à la lumière sur laquelle s'effectue le dépôt. A cet effet, l'électrode est constituée par une glace de verre sur laquelle on a déposé par projection cathodique une couche très mince (20 à $40^{\mu\mu}$) d'or ou de platine. Cette électrode s'applique par un rodage sur un petit orifice percé dans la paroi du récipient à électrolyse. On place derrière une cellule photoélectrique qui ne peut recevoir que la lumière transmise par l'électrode et issue d'une source lumineuse placée derrière un deuxième orifice percé dans la paroi vis-à-vis de l'électrode. Le courant i donné par la cellule employée était proportionnel au flux lumineux. On a la relation $\log i = \mathrm{A} - \mathrm{B}x$, x étant l'épaisseur du métal déposé, A et B deux constantes. Au début de l'électrolyse $x = 0$, $i = i_0$ par suite $\log i_0 = \mathrm{A}$ d'où $\log \frac{i_0}{i} = \mathrm{B}x = \frac{\mathrm{B}}{s\delta} \times m$ en posant s surface de l'électrode, δ densité du corps étudié, m la masse correspondante à l'épaisseur x. La vitesse de dépôt pour chaque potentiel d'électrode se déduit de la courbe représentant la variation de $\log \frac{i_0}{i}$ en fonction du temps. La mesure des densités optiques des lames métalliques minces montre qu'il est possible de déterminer leur épaisseur à environ deux couches atomiques près. On peut donc prévoir une très grande sensibilité pour la mesure de la variation des masses déposées sur une électrode de petite surface. Les détails du montage et les diverses précautions à prendre feront l'objet d'une publication ultérieure. En premier lieu, j'ai repris la détermination du potentiel de dépôt du bismuth sur électrode d'or, d'une solution de nitrate en milieu nitrique 0,5 normale. La surface de l'électrode était de 3^{mm^2} et le volume de la solution 5^{cm^3}. Les résultats obtenus furent les suivants :

(1) *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1325.

1. Solution Bi	$1,15 \times 10^{-4} n$	$t = 18°$ pot. de dépôt...	$-0^{v},130$/HgKCl 1 n
2. »	$5 \times 10^{-4} n$	»	$-0^{v},115$ »
3. »	$10^{-6} n$	»	$-0^{v},160$ »

qui donneraient respectivement pour le potentiel normal $-0^{v},052$; $-0^{v},051$; $-0^{v},044$ par rapport à l'électrode au calomel. Dans ces mesures les quantités déposées n'ont pas dépassé 10^{-5} gr. La méthode permet de déceler avec facilité l'arrivée ou le départ de 10^{-7} gr de matière sur l'électrode.

Dans une deuxième expérience j'ai étudié le potentiel de dépôt du tellure sur électrode d'or à partir d'une solution 10^{-3} normale d'acide tellureux dans l'acide nitrique 0,2 normale. Ce potentiel a été trouvé égal à $-0^{v},11$ /HgKCl 1 n (cathode); on n'a observé aucun dépôt à l'anode à moins de 10^{-7} gr près. Cette méthode permet en outre de suivre d'une façon continue la réaction des ions étudiés avec des réactifs que l'on ajoute à la solution. En électrolysant une solution sulfurique contenant 10^{-5} gr de tellure, la cathode étant au potentiel de $-0^{v},130$ /HgKCl 1 n, on constate une augmentation progressive de la densité optique de l'électrode au cours du temps. On ajoute à la liqueur agitée une solution saturée de SO^2 et on observe un ralentissement de la vitesse de dépôt qui après quelques instants tombe à zéro. En outre on ne peut plus déposer le tellure en modifiant le potentiel de l'électrode. Ce phénomène correspond bien à la réduction chimique de l'acide tellureux en tellure par l'acide sulfureux suivi de précipitation visible si la quantité de tellure est suffisante.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibre à l'état liquide entre le potassium, le sodium et leurs bromures.* Note de M. **E. Rinck**, présentée par M. H. Le Chatelier.

J'ai précédemment étudié soit en collaboration avec M. Hackspill ([1]), soit seul ([2]), les réactions d'équilibres suivantes :

$$\mathrm{Na + KCl \rightleftharpoons K + NaCl},$$
$$\mathrm{Na + KOH \rightleftharpoons K + NaOH}.$$

Avec les bromures tout se passe comme avec les chlorures et les mêmes appareils ont pu être utilisés. J'ai donc chauffé en tube de fer scellé un

([1]) *Comptes rendus*, **185**, 1927, p. 463.
([2]) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **43**, 1928, p. 812.

mélange, soit de sodium et de bromure de potassium, soit de potassium et de bromure de sodium.

Après avoir agité le tube en position horizontale pendant 30 minutes, on le laissait reposer en position verticale pour assurer la séparation complète des deux phases. Pendant toutes ces opérations la température était maintenue constante et égale à 800° ± 10° C; c'est-à-dire bien au-dessus de la température de fusion du bromure de potassium 740° C et du bromure de sodium 765°. On refroidit brusquement le tube.

L'analyse des deux phases : alliage : potassium-sodium et sels : bromures de potassium et de sodium était faite par les méthodes usuelles.

Voici les résultats obtenus :

État initial. Poids en grammes des substances mises en présence.				État final (équilibre à 800° C.). Substances pour 100 (poids) dans chaque phase.				
Na.	K.	Na Br.	K Br.	K.	Na.	K Br.	Na Br.	Constante *c*.
21	–	–	7	7,2	92,8	58,0	42,0	26,1
10	–	–	7	10,2	89,8	69,8	30,2	29,8
8	–	–	8	11,2	88,8	69,0	31,0	25,9
–	5,5	16,5	–	13,95	86,05	78,7	21,3	33,4
8	–	–	16	14,2	85,8	76,15	23,85	28,3
10	–	–	20	14,67	85,33	80,0	20,0	34,1
7	–	–	20	16,03	83,97	78,35	21,65	27,8
7	–	–	20	17,4	82,6	80,2	19,8	28,2
5	–	–	20	18,95	81,05	82,8	17,2	30,2
5	–	–	20	20,8	79,2	83,0	17,0	27,3
3	–	–	20	30,2	69,8	87,3	12,7	23,3
–	8	16	–	36,1	63,9	93,0	7,0	34,5
–	7,2	11,0	–	48,4	51,6	94,9	5,1	29,1
–	7,5	7,0	–	76,7	23,3	98,2	1,8	24,3
–	16,5	5,5	–	89,3	10,7	99,8	0,2	–

On constate, d'après les chiffres obtenus, que la loi d'action de masse $\frac{(Na)(KBr)}{(K)(NaBr)} = c$ est vérifiée et que *c* est une constante égale à 28,8 avec écart maximum de 20 pour 100.

Quelques essais à 900 et 1000° C. ont montré que la constante *c* ne varie pas sensiblement avec la températeure. L'effet thermique de la réaction $Na + KBr \rightarrow K + NaBr$, qui à température ordinaire est de $-9^{cal},5$, doit donc être voisin de zéro entre 800 et 1000° C., comme c'est le cas pour les équilibres déjà étudiés.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination cryoscopique des équilibres moléculaires de la résorcine dans les solutions aqueuses de chlorure de potassium.* Note de MM. F. **Bourion** et **Ch. Tuttle**, présentée par M. G. Urbain.

Dans le but de compléter l'étude que nous avons faite antérieurement [1] de la détermination cryoscopique des équilibres moléculaires de polyphénols en solution aqueuse et de la détermination ébullioscupique de ces équilibres, dans les solutions de chlorures de potassium, sodium et lithium, que l'un de nous a publiée en collaboration avec M. Rouyer [2], nous avons examiné par voie cryoscopique les solutions de résorcine dans les solutions de ClK.

Nous avons étudié les deux séries 0,5M, et 1,225M ClK. On sait, que dans une même série, le rapport de la masse de ClK à la masse d'eau contenue dans le mélange ternaire est déterminé, et en particulier, égal à celui qu'il possède dans le mélange eau-ClK, dont la composition définit la série. On a

$$K_n = \frac{c^n}{c'},$$

n, c et c', désignant le degré d'association, et les concentrations des molécules simple et triple. On a

$$K_n = \frac{n.C^{n-1}(n \times 110\,\Delta C - ak)^n}{(n-1)^{n-1}a^{n-1}(nak - n \times 110\,\Delta C)},$$

C étant la concentration totale de la résorcine exprimée en molécules simples, a la masse de ce corps se trouvant en présence de 100^g d'eau, k et ΔC les constantes et abaissement cryoscopique. On obtient k par l'équation

$$\frac{C_2^{n-1}(n \times 110\,\Delta C_2 - a_2 k)^n}{a_2^{n-1}(na_2 k - n \times 110\,\Delta C_2)} - \frac{C_1^{n-1}(n \times 110\,\Delta C_1 - a_1 k)^n}{a_1^{n-1}(na_1 k - n \times 110\,\Delta C_1)} = 0,$$

a_1 et a_2, ΔC_1 et ΔC_2 correspondant aux concentrations ΔC_1 et ΔC_2.

On résout cette équation par la méthode des premiers passages par zéro

---

(1) F. Bourion et Ch. Tuttle, *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 1124, et *Journ. de Chim. phys.*, **25**, 1928, p. 485-496.

(2) F. Bourion et E. Rouyer, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 941 et 1064; **186**, 1928, p. 82, et **188**, 1929, p. 626; *Journ. de Chim. phys.*, **24**, 1927, p. 437-469, et **25**, p. 234-248.

modifiée sous la forme de méthode d'encadrement plus rapide que la primitive. Les mesures ont été faites par la méthode de Raoult à peine modifiée.

1. Les solutions de ClK, définies par un rapport donné ClK-eau, constituent un milieu possédant une constante cryoscopique déterminée. Pour chaque série, la résorcine dissoute dans les solutions de ClK donne lieu, selon la concentration, à des équilibres entre molécules simples et doubles, ou entre molécules simples et triples, alors que dans l'eau pure, on n'observe que des équilibres entre molécules simples et triples, dans les deux séries, les équilibres entre molécules simples et doubles, s'étend jusqu'à la concentration 0,5 M en résorcine, tandis que l'équilibre entre molécules simples et triples, va de la concentration 1,00 M aux concentrations 1,750 et 1,875.

On a obtenu les valeurs suivantes pour k, K_2 et K_3 :

	Eau pure.	0,5 M ClK.	1,225 M ClK.
k	18,4	22,3	25,0
K_2	»	env. 0,9	1,00
K_3	»	1,50	1,37

La constante cryoscopique, sensiblement plus élevée dans les solutions de ClK que dans l'eau, croît avec la concentration en chlorure.

La constante K_3, pour les deux séries, est notablement plus faible que dans l'eau; elle semble décroître, quand la concentration en chlorure augmente; les écarts, toutefois, n'excèdent pas les erreurs d'expériences.

3. Des considérations thermodynamiques montrent que si le chlorure possède la même pression osmotique dans l'eau que dans le mélange ternaire à la même concentration et si la résorcine obéit à la loi de Van't Hoff, relative aux solutions diluées, les solutions de ClK devaient satisfaire, comme milieu, aux lois de la cryoscopie, avec une constante cryoscopique sensiblement égale à celle de l'eau pure. Ce résultat est en contradiction avec l'expérience. On trouve une interprétation de cette divergence en admettant une adsorption de l'eau par les ions et les molécules du sel.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la corrosion de l'aluminium.* Note de M. **Jean Calvet**, présentée par M. C. Matignon.

L'aluminium très pur, obtenu dans le procédé Hoopes par affinage électrolytique, présente dans l'acide chlorhydrique 2,5 N à 24° une période de

passivité extrêmement longue : 2 ou 3 jours au lieu de quelques minutes pour un aluminium ordinaire [1].

Dans les essais de corrosion en milieu chlorhydrique étendu, on doit s'attendre à trouver une différence considérable entre cet aluminium extra-pur et les aluminiums ordinaires. Il est probable que, même dans une attaque très prolongée l'aluminium pur ne sera pas sorti de la période de passivité alors que les autres aluminiums seront très profondément attaqués.

Pour vérifier ce fait nous avons comparé l'attaque d'un aluminium extra-pur avec l'attaque du meilleur métal fabriqué en France par le procédé ordinaire [2] et d'un aluminium de titre courant. Les métaux d'où l'on a tiré les échantillons pour essais étaient sous forme de lingots. L'analyse, faite sur des prises d'essais très importantes, jusqu'à 20g dans le cas du métal pur, nous a donné les résultats suivants :

	Si pour 100.	Fe pour 100.	Cu pour 100.	Al par différence.
Al Hoopes..........	0,019	0,015	0,022	99,943
Al pur.............	0,09	0,16	néant	99,75
Al ordinaire........	0,036	0,46	néant	99,18

Nous avons pris de grandes précautions dans la préparation et le nettoyage des échantillons. Nous avons employé des métaux bruts de coulée, l'expérience nous ayant montré qu'un laminage dans les conditions habituelles fait facilement disparaître la passivité remarquable de l'aluminium extra-pur par introduction d'impuretés. Par exemple il a été mis à notre disposition un échantillon d'aluminium raffiné, laminé dans une usine, et donné comme dosant 99,87 d'aluminium : il ne présentait pas de résistance remarquable à l'action de l'acide chlorhydrique. Un autre lingot de même origine, laminé par nous et qui nous a donné à l'analyse 99,90 pour 100 de pureté était remarquablement résistant aussi bien avant qu'après laminage.

Les essais ont été effectués sur des morceaux de mêmes dimensions, attaqués par une seule face et placés dans des fioles coniques de Pyrex munies d'une soupape de Bunsen pour éviter l'introduction des poussières. Chaque fiole contenait 500cm³ de la liqueur d'attaque.

Les échantillons étaient sortis des liquides après des périodes plus ou

---

(1) C. Matignon et J. Calvet, *Comptes rendus*, **185**, 1927, p. 909 et J. Calvet, *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 369.

(2) On est arrivé à obtenir sans raffinage un métal titrant 99,75.

moins longues au cours de la corrosion, la température ambiante variant sensiblement pendant ces périodes successives. Les aluminiums étudiés parallèlement subissaient d'ailleurs les mêmes variations de température.

Liqueur d'expérience teneur par litre.	Durée en jours.	Perte de poids par centimètre carré de surface. Al. : 99,94.	99,75.	99,18.
		mg	mg	mg
$\frac{HCl}{2}$	11	1,4	34	
	17	3,3	162	
$\frac{SO^4H^2}{2}$	20	2,9	5,9	10,4
$\frac{NO^3H}{1}$	20	10	26	44,4
$\frac{SO^4H^2}{2}$	32	4,1	13	30,7
$\frac{NO^3H}{1}$	32	18,2	59	70,2
$50^g PO^4H^3$	4	2,7	4,9	7,4
	13	11,8	25,2	41,5
	20	12,8	48,1	66,5

Pour l'acide chlorhydrique, la comparaison n'a pu être continuée après 17 jours car les échantillons à 99,75 étaient traversés de part en part. Toutes les conditions de l'attaque : température, durée, étaient les mêmes pour les solutions des acides sulfurique et azotique. Les nombres du tableau montrent que l'attaque est beaucoup plus importante pour une solution normale d'acide azotique que pour une solution normale d'acide sulfurique. Dans l'attaque par l'acide phosphorique, la dissolution de l'aluminium extra-pur se produit avec un fort dégagement d'hydrogène dès que l'échantillon est immergé. Malgré l'absence de période de passivité, les nombres du tableau montrent que l'attaque est moins rapide pour l'aluminium raffiné que pour les deux autres.

Avec les trois aluminiums étudiés il n'y a pas eu d'attaque appréciable au bout de 61 jours dans des solutions d'acides citrique et tartrique, à 50^g par litre. Après 51 jours d'immersion dans l'acide acétique à 50^g par litre, l'attaque est restée extrêmement faible pour les trois aluminiums : moins de $0^{mg},8$ par centimètre carré pour le métal très pur, $1^{mg},6$ environ pour les autres métaux.

Dans un thermostat réglé à 24°, après un séjour de 56 jours dans une solution de sel marin à 30^g par litre, l'aluminium raffiné reste inaltéré et montre à peine un léger brunissement en quelques points de la surface. Les

échantillons d'aluminium aux teneurs de 99,75 et 99,18 ont tous été fortement corrodés. Il n'a d'ailleurs pas été possible de traduire cette attaque en perte de poids par unité de surface, la pellicule recouvrant les morceaux étant très adhérente et donnant tantôt une perte, tantôt une augmentation de poids.

En résumé dans tous les acides utilisés de même que dans une solution de sel marin, l'aluminium extra-pur a toujours marqué une grosse supériorité sur les autres aluminiums conformément à la théorie électrochimique de l'attaque des métaux.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Une méthode pour sonder l'atmosphère à l'aide des perturbations du champ électromagnétique au passage de l'anneau crépusculaire.* Note de M. **Jean Lugeon**, présentée par M. G. Ferrié.

Au cours des périodes anticycloniques, principalement, il se produit en permanence, dans les couches basses de la troposphère des zones stratifiées d'inversion de température, dont la plus remarquable donne lieu à la mer de brouillard siégeant parfois plusieurs semaines à un niveau constant. Mais l'altitude moyenne mensuelle de cette couche nuageuse, qui correspond avec l'altitude maximum de la vase ou plancton atmosphérique, où vraisemblablement planent la majeure partie des corpuscules et poussières détachées du sol et les gros ions, varie au cours de l'année. Son maximum dépasse 2500^m en août et son minimum oscille entre 700 et 900^m en février, sur le plateau suisse. En hiver, la température sur le plafond de la couche — dont l'épaisseur varie de quelque 10 à 500^m — est parfois de 10° supérieure à celle de la plaine.

Si cette couche d'air pollué est thermodynamiquement stable, il n'en est certainement pas de même de son *état électrique*, par quoi j'entends son ionisation et d'une manière générale tous les agents susceptibles de donner lieu à des variations de la conductibilité, du champ électrique, du courant vertical et enfin des atmosphériques. Cet état électrique subit une variation journalière très importante qui fait changer du tout au tout les *propriétés électromagnétiques* de la couche d'inversion de température entre le jour et la nuit. Cette variation est le produit direct de la radiation solaire. Elle est surtout remarquable à l'aurore où elle entraîne une extinction rapide et même l'annulation de la fréquence des trains d'oscillations parasites et de leur intensité. Le régime des parasites nocturnes, par contre, s'établit beaucoup

plus lentement, après le passage de l'anneau crépusculaire. La couche est donc douée d'une *inertie électromagnétique post-crépusculaire nocturne* qui semble être fonction de la durée de l'éclairement diurne et, en une certaine mesure, de l'intensité de cette radiation, qui, par ailleurs, est en rapport étroit avec la pureté et la température des masses d'air superposées à la couche. C'est ainsi que, si des cirrus d'un front ou la marge d'un système nuageux masquent un instant les rayons solaires, les parasites débuteront d'une part plus rapidement après le coucher, d'autre part ils seront plus faibles qu'au cas où le ciel serait resté pur pendant la journée. L'examen du diagramme permet donc de déceler, sous la mer de brouillard, la présence de nuages supérieurs, invisibles à l'œil.

Ces constatations s'appliquent surtout aux parasites locaux (clicks, fritures sèches, courtes longueurs d'ondes) que l'on reconnaît, parce qu'ils ne donnent aucune préférence radiogoniométrique. Mais elles sont aussi l'apanage des parasites lointains (grinders, décharges lentes des fronts froids, quasi stationnaires, polaires, de grandes longueurs d'ondes), radiogoniométrables, et qui se prolongent alors inchangés dans la phase diurne, à l'inverse des précédents.

La couche d'inversion aurait donc un double rôle électromagnétique. Elle serait d'une part productrice de parasites dits locaux, de très faible portée et essentiellement nocturnes, disparaissant sous l'action photoélectrique des premiers rayons solaires, d'autre part elle serait, pendant la nuit seulement, le siège d'une réfraction, voire même d'une réflexion totale, pour des vibrations hertziennes très amorties et impures, d'origine proche ou lointaines, ayant pu prendre naissance hors de la périphérie de la couche, même à un niveau supérieur, l'onde s'étant alors frayé un chemin sous la couche après avoir rebondi une première fois sur le sol.

On peut calculer directement, à l'aide des courbes d'enregistrement de la fréquence des atmosphériques, la hauteur et l'épaisseur de la mer de brouillard et d'autres plafonds nuageux stratifiés, jouissant des mêmes propriétés électromagnétiques, tels que certains cirrus, des brumes sèches ou bancs ionisés et la couche dite de Heaviside, qui forment dans le zénith du récepteur ou à son proche voisinage un *écran électrique* temporaire sur le passage des rayons du soleil levant. Car à l'instant précis où ces rayons percent un de ces écrans, il se produit une discontinuité et un maximum très net sur le diagramme, suivis d'un abaissement progressif de la fréquence et de l'intensité des parasites. L'accélération de cet abaissement est intimement liée à la distance et à la température du milieu compris entre deux

écrans successifs, ainsi qu'il ressort d'une année et demie d'enregistrement à Zurich et de comparaisons journalières avec les températures connues jusqu'à l'altitude de 3450^m.

On peut construire un abaque astronomique donnant l'altitude des écrans et approximativement leur température, pour toute durée mesurée sur le diagramme depuis le point singulier en question à une origine fixe : l'instant du lever du soleil, et correspondant à un angle de dépression connu de l'astre, sous l'horizon de l'antenne.

L'analyse des nombreuses particularités du dernier maximum nocturne des parasites permet ainsi de faire une diagnose, non seulement de la troposphère, mais également de la stratosphère et de calculer l'altitude de la couche de Heaviside, qui est donnée par la pointe du dernier maximum, si la circulation générale est régulière et homogène, ou par le minimum qui le précède, si la troposphère est troublée. Cette couche, dont l'épaisseur vaudrait 5 à 30^{km} serait soumise à une véritable *marée*, indépendante de son oscillation journalière et qui se tiendrait entre 9 et 12 jours. L'amplitude de cette marée varierait assez lentement entre les altitudes de 70 et 150^{km}.

Si l'on admet que le pouvoir réflecteur de la couche de Heaviside disparaît pendant la phase d'obscurité totale, on peut calculer d'après les mêmes diagrammes que les oscillations parasites sont alors réfléchies par une seconde couche variant entre les altitudes de 250 et 750^{km}. Enfin on retrouve presque chaque jour une singularité d'inscription au cours du crépuscule astronomique matinal, qui implique l'existence d'une épaisse couche d'inversion de température oscillant entre les altitudes de 31 et 62^{km}, probablement la couche d'ozone de Fabry, où la température atteindrait celle du corps humain, d'après les expériences récentes sur la propagation des ondes sonores.

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte d'ossements de Poissons dans le Dévonien du Boulonnais*. Note [1] de M. **A.-P. Dutertre**, transmise par M. Barrois.

J'ai découvert dans le calcaire de Ferques (Frasnien), à Beaulieu commune de Ferques (Pas-de-Calais), un ossement d'un grand poisson attribuable à une nouvelle espèce du genre *Ganorhynchus* (*G. Rigauxi* n. sp.).

(1) Séance du 15 avril 1929.

Cet ossement, de forme semi-lunaire, mesure environ $0^m,16$ de largeur maximale et $0^m,07$ de longueur maximale et comprend la portion antérieure du museau avec une portion de la surface frontale ainsi que la surface labiale dont la partie latérale droite est brisée; postérieurement la surface labiale présente à sa partie médiane une indentation correspondant à l'axe du museau; de chaque côté de cette indentation se trouve une plaque dentaire saillante s'allongeant latéralement et s'élevant pour former une sorte de crête émoussée et usée; la surface labiale est échancrée postérieurement de chaque côté par l'encoche nasale conservée seulement du côté gauche.

La surface de cet ossement est lisse et brillante et offre de petits trous clairsemés paraissant correspondre aux orifices de petits canaux pénétrant dans l'os.

Cet ossement est comparable à celui qui a été décrit et figuré par R.-H. Traquair (¹) sous le nom de *Ganorhynchus Woodwardi; Gan. Rigauxi* s'en distingue par sa taille qui est à peu près double et surtout par les plaques dentaires disposées en une rangée de six de chaque côté de l'indentation médiane chez *Gan. Woodwardi;* l'âge et la provenance de ce dernier fossile sont inconnus.

Un fragment de museau de poisson découvert dans le *Chemung group* (Dévonien supérieur) à Warren (Pennsylvanie) a été décrit par J.-L. Newberry (²) sous le nom de *Ganorhynchus Beecheri*. Un museau de poisson avec la plupart des plaques craniennes restées en connexion découvert dans le Dévonien de Murrumbridgee river (Nouvelles-Galles du Sud) a été décrit par R. Etheridge (³) sous le nom de *Ganorhynchus Sussmilchi*, mais ces deux pièces ne montrent pas de saillies dentaires à la partie postérieure de la surface labiale.

Gan. Rigauxi est actuellement, à ma connaissance, le seul représentant du genre *Ganorhynchus* en Europe; il est possible toutefois que les ossements désignés sous ce nom appartiennent à des genres de Dipneustes dont le museau est encore inconnu; la vaste aire de répartition des *Ganorhynchus* est, dans tous les cas, un fait curieux à noter.

Le Dévonien moyen et supérieur du Boulonnais a livré aussi quelques autres rares plaques dermiques de poissons comparables à celles qui ont été décrites en Angleterre, au Canada et aux États-Unis sous les noms de *Holonema* et *Aspidichthys*.

En outre de ces ossements attribués à des Dipneustes, le Frasnien du Boulonnais renferme des dents de *Ptyctodus*, poissons arthrodères signalés en Russie, dans l'Eifel, en Belgique ainsi qu'au Canada et aux États-Unis;

(¹) *Geol. Magaz.*, **114**, x, 1873, p. 552-553, pl. XIV, fig. 1-5.
(²) *Monogr. U. S. Geol. Surv.*, **16**, 1889, p. 95-97, pl. XIX, fig. 2.
(³) *Rec. Austral. Mus.*, **6**, III, 1906, p. 129-131, pl. XXVIII, fig. 1-5.

d'après M. Leriche ([1]), ces poissons vivaient dans les mers qui, aux temps méso et néo-dévoniens, bordaient le grand continent de l'Old Red Sandstone.

Les affinités que présentent les faunes ichthyologiques méso et néo-dévoniennes du Boulonnais et de la région atlantique de l'Amérique du Nord révèlent des relations entre les mers qui baignaient ces contrées à ces époques; l'étude comparative des faunes d'invertébrés confirme cette remarque.

BIOLOGIE. — *La symbiose bactérienne et l'immunité humorale chez les Aphides.* Note ([2]) de M. **A. Paillot**, présentée par M. P. Marchal.

Depuis longtemps déjà, on a signalé la présence, dans le corps de certains Insectes, les Aphides en particulier, de cellules singulières ou amas de cellules remplies d'inclusions arrondies ressemblant à du vitellus. Ce n'est qu'en 1910 (Pierantoni et Sulc) qu'on a reconnu la nature organisée des inclusions arrondiés remplissant les cellules. Ces inclusions ont été considérées comme de véritables Champignons (Levures) vivant en symbiose avec l'Insecte-hôte. Les cellules renfermant les symbiotes ont été désignées sous le nom de mycétocyte, et les amas de mycétocytes sous le nom de mycétome. Büchner a confirmé, en les complétant, les conclusions de Pierantoni et Sulc.

Chez certains Aphides, le Puceron lanigère en particulier, on observe la présence simultanée de formes levures et de filaments bactériens; il s'agit là, pour Büchner, d'une symbiose double. Peklo, en 1916, montra au contraire que formes levures et bacilles ne représentaient en réalité que deux aspects morphologiques différents d'un même bacille appartenant au groupe de l'*Azotobacter*, le seul, d'après cet auteur, qui soit caractérisé par son extraordinaire polymorphisme. Peklo aurait même observé, en culture en goutte pendante, la genèse des filaments bactériens aux dépens des formes levures arrondies.

Nous avons repris cette étude de la symbiose chez les Aphides; l'examen de frottis colorés au Giemsa de Pucerons lanigères dilacérés sur lames de verre nous a permis de reconnaître l'existence de formes de passage très

---

([1]) *Bull. Soc. belge Géol. Paléont. et Hydrol.*, 35, 1925, p. 84-88.

([2]) Séance du 8 avril 1929.

caractéristiques entre les formes levures arrondies et les filaments bactériens; ces formes de passage sont représentées par des bacilles renflés dans la partie moyenne ou à une des extrémités; on rencontre même quelques formes levures avec prolongement filiforme en voie de régression. Nos observations propres paraissent confirmer entièrement celles de Peklo. Remarquons toutefois que les formes de passage dessinées par Peklo ont été observées en culture en goutte pendante et ont été interprétées par lui comme des stades de germination des formes levures, alors que celles représentées ici (*fig.* 1) peuvent être observées dans l'organisme même du Puceron.

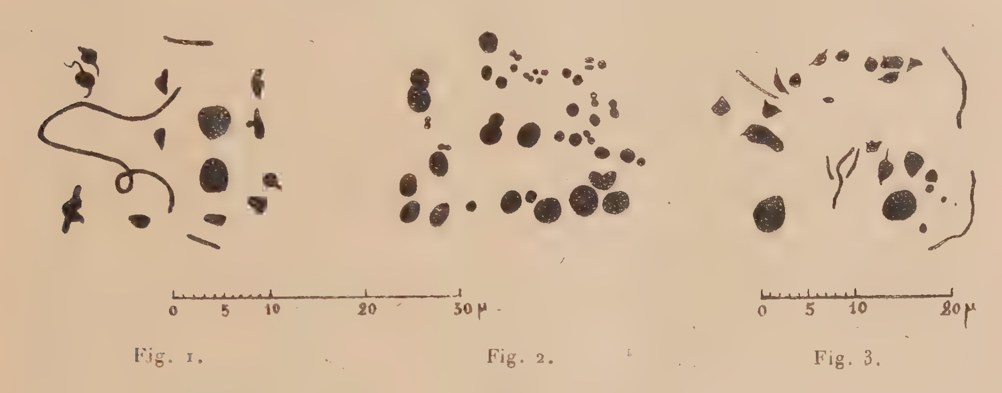


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1 et 2. — 1, Bactéries symbiotiques du Puceron lanigère avec formes de passage et masse géantes (formes levures); 2, Bactéries symbiotiques du Puceron du rosier, cocci, diplocoques, formes de passage et masses géantes, partie d'un champ microscopique dessiné à la chambre claire.

Fig. 3. — Transformation du *B. pieris non liquefaciens* en formes de croissance dans le sang de chenille de *Lymantria dispar* en état d'immunité; frottis de sang prélevé 17 heures après l'inoculation de microbes de culture.

Le cas du Puceron vert du Rosier (*Aphis rosæ*) est plus intéressant encore que celui du Puceron lanigère. Les micro-organismes symbiotiques bactériens sont représentés ici par des cocci semblables à ceux du Staphilocoque; on observe, sur frottis colorés au Giemsa, la présence simultanée de cocci isolés et de diplocoques, de masses arrondies et de formes de passage constituées par des cocci de plus en plus volumineux. L'identité d'origine entre toutes les formes observées ne fait aucun doute, ainsi qu'on peut s'en convaincre par l'examen de la figure 2 représentant une partie de champ microscopique dessinée à la chambre claire.

Les faits observés chez le Puceron lanigère, le Puceron du Rosier et d'autres espèces voisines en cours d'étude, confirment les conclusions de Peklo sur la nature bactérienne des symbiotes d'Aphides. Contrairement à ce que pense cet auteur, les Bactéries symbiotiques qui donnent naissance

aux soi-disant formes levures, appartiennent aux groupes les plus divers et non seulement à celui de l'*Azotobacter*. Nos observations sont à rapprocher des faits que nous avons mis en évidence en étudiant les maladies bactériennes des Insectes. Nous avons montré en particulier que l'inoculation de cultures pures de Coccobacilles divers dans la cavité générale de certaines chenilles déterminait la formation, dans le sang, de formes microbiennes géantes dites formes de croissance, aux dépens des microbes inoculés. Ces masses géantes, et les formes de passage dont nous avons décrit et figuré un grand nombre d'exemples dans notre travail d'ensemble sur les maladies microbiennes des Insectes ([1]), présentent les plus grandes analogies avec les éléments des micro-organismes symbiotiques observés chez les différentes espèces d'Aphides étudiées (comparer les figures 3 et 1). Nous avons montré que la production des formes de croissance aux dépens des Bacilles entomophytes devait être considérée comme un phénomène d'immunité humorale; la cause de ce phénomène doit être cherchée bien plus dans une action directe du milieu sanguin sur la cellule bactérienne que dans une propriété particulière de cette cellule.

La symbiose chez les Aphides, tout au moins chez certaines espèces de ce genre, nous paraît devoir être considérée comme un cas particulier d'immunité antimicrobienne déterminant un état d'équilibre stable entre l'Insecte et son parasite. Cette conception nouvelle laisse supposer que l'équilibre peut être rompu et que des cas d'infection par la Bactérie symbiotique peuvent accidentellement se produire. Certains faits observés récemment tendent à le prouver; de nouvelles observations nous fixeront bientôt sur ce point très important pour la thèse que nous soutenons.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Application de la vision binoculaire au repérage d'une direction.* Note de M. **Armand de Gramont**, présentée par M. Ch. Fabry.

Dans un plan perpendiculaire au rayon visuel d'un observateur, supposons un premier vecteur orientable à volonté par rapport à un limbe gradué et un deuxième vecteur pouvant prendre une position quelconque dans son plan. Si nous amenons au moyen d'un système optique les deux vecteurs dans le plan focal d'un oculaire, nous pourrons, grâce au vecteur orien-

([1]) *Annales des Épiphyties*, 8, 1922, p. 95-293.

table, mesurer l'angle du deuxième vecteur par rapport à une origine donnée.

Mais il n'est pas toujours facile d'observer deux objets différents dans une même lunette, en particulier si leurs éclairements ne sont pas de même ordre; il est possible, dans ce cas, d'amener les éléments à comparer dans les plans focaux respectifs des deux oculaires d'un instrument d'observation binoculaire : les deux images sont fusionnées dans le cerveau par une opération psychique; l'image fournie par une des branches de l'appareil peut être repérée dans l'autre branche au moyen d'un réticule mobile.

Helmholtz a examiné le problème dans son *Optique physiologique* (détermination des points correspondants des deux champs visuels); il se borne au cas de lignes verticales et horizontales observées à l'œil et cite les mesures de Volkman d'après lequel les lignes qui paraissent verticales font en réalité un angle de 2°,5 environ (en se rapprochant vers le haut) et les lignes semblant horizontales font un angle de 0°,5, les parties externes de chaque horizon rétinien étant les plus basses.

Pour les lignes verticales, Helmholtz utilisait des traits de couleurs différentes. Nous avons effectivement reconnu qu'il était impossible d'orienter deux fils réticulaires identiques de façon à les rendre parallèles. Aussitôt que les directions des fils sont assez voisines, il se fait une série de coïncidences successives qui sont très fatigantes pour l'observateur, et l'expérience ne peut être continuée.

Il n'en est pas de même si l'une des images est constituée par une silhouette d'une certaine épaisseur et présentant en quelque endroit une portion rectiligne qui servira au repérage de la direction. La silhouette utilisée dans les essais que nous allons rapporter était constituée par un diapositif d'avion en vol, et la direction à déterminer était le bord d'attaque de l'aile; l'image de cet avion était amenée au moyen d'un dispositif optique au voisinage du centre du champ d'une lunette; dans une deuxième lunette était envoyée l'image d'un fil diamétral tendu sur fond clair. Les oculaires des deux lunettes étaient exactement mis à l'écartement pupillaire de l'observateur; celui-ci pouvait, pendant la visée, orienter d'une main le fil diamétral, et de l'autre déplacer l'image de l'avion parallèlement à elle-même pour l'amener au voisinage du fil.

Nous avons dans ces conditions fait une série de mesures avec la collaboration de sept observateurs doués de vues normales. La ligne à repérer était successivement verticale, à 45° vers la droite, à 45° vers la gauche et, enfin, horizontale. Les moyennes des erreurs relatives à cinq mesures effectuées par chacun des observateurs ont été les suivantes (exprimées en degrés) :

Observateurs.	Direction verticale.	A 45° (droite).	A 45° (gauche).	Direction horizontale.
1	0°,5	0°,5	0°,5	0°,5
2	1	1,5	1	0,5
3	1,5	3	2	1
4	1,5	4	1	2,5
5	2	4	1	0,5
6	3	2	3	2
7	4,5	5	3	1
Moyenne	2	2,8	1,6	1,1

Les erreurs sont toujours telles que les lignes correspondantes convergent vers le haut; on voit qu'elles sont très variables d'un sujet à un autre et nous avons remarqué qu'une mesure répétée dans les mêmes conditions par un observateur donné fait apparaître des erreurs de même ordre; il est donc possible d'introduire une correction systématique dépendant de l'observateur et fonction de l'angle mesuré.

Enfin, si un tel dispositif est utilisé comme instrument de mesure, il y a intérêt à ramener, quand cela est possible, la direction cherchée à l'horizontale, qui se trouve être pour tous les observateurs l'orientation la plus facile à comparer.

BIOCHIMIE. — *Action du brome sur les huiles d'insectes.* Note (¹) de M. **Jean Timon-David**, présentée par M. M. Caullery.

Les recherches que je poursuis sur les graisses des insectes montrent la très grande variété que présentent ces composés.

J'ai signalé (²) la curieuse constitution d'un beurre fourni par des Aphidiens cécidogènes du genre *Pemphigus*, produit remarquable par sa richesse en acides saturés de faible poids moléculaire.

L'attention n'avait pas encore été attirée sur les valeurs élevées qu'atteignent les indices d'iode chez certaines huiles d'insectes, particulièrement chez les Lépidoptères; en voici quelques exemples :

(¹) Séance du 15 avril 1929.

(²) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 104.

		Indices d'iode (Wijs).
Vanessa urticæ L.	(Chenilles)...............	159,7
Pieris brassicæ L.	»	149,9
Saturnia Pernyi Guer.	»	140,4
Arctia caja L.	»	133,3
Malacosoma franconica Esp.	»	133,0

Parmi les Coléoptères, c'est la famille des Chrysomélides qui m'a fourni les indices d'iode les plus élevés :

Colaspidema atra Ol. (Larves)..............................	113,4
Leptinotarsa decemlineata Say (Imagos)......................	108,6
Galerucella luteola Mull....................................	118,2

En présence de ces indices d'iode élevés, il était intéressant d'étudier l'action du brome et de déterminer les indices d'hexabromures.

J'ai utilisé, dans ce but, la technique de Hehner et Mitchell (*The Analyst*, 1898, p. 313) : les huiles, en solution éthérée et acétique refroidie à 0°, ont été traitées par le brome, goutte à goutte, jusqu'à coloration brune persistante. Dans ces conditions, quelques-unes n'ont donné aucun précipité, aucun trouble, même au bout de plusieurs heures (*Ergates faber* L., *Pyrausta nubilalis* Hübn.).

D'autres huiles ont fourni un précipité plus ou moins abondant, qui, après 3 heures de repos, a été recueilli sur un creuset de Gooch et lavé à l'éther glacé. J'ai obtenu les chiffres suivants :

	Pour 100.
Saturnia Pernyi Guer......................................	14.7
Pieris brassicæ L...	14,3
Thaumetopœa pityocampa Sch...............................	2,1
Leptinotarsa decemlineata Say............................	3,1
Colaspidema atra Oliv....................................	6,3

On note des écarts assez considérables.

J'ai pu établir la présence d'acide linolénique chez *Colaspidema atra* Oliv. en isolant son dérivé bromé : les acides liquides, séparés par le procédé Tortelli-Ruggieri, ont été traités par le brome et ont fourni un précipité cristallin, insoluble dans l'éther et dans l'éther de pétrole, soluble dans le benzène. Il s'agissait d'acide hexabromostéarique, ainsi que le prouvent les chiffres suivants :

Point de fusion.....	178°,5 (trouvé)	177 à 180° (Lewkowitsch)
Brome, pour 100.....	62,9 (observé)	63,3 (calculé pour $C^{18}H^{30}O^{2}Br^{6}$)

La présence d'acide linolénique constitue un fait nouveau qui méritait d'être signalé.

On voit que l'action du brome sur les huiles d'insectes permet de les classer en plusieurs catégories :

1° Huiles donnant des indices d'hexabromures élevés (*Saturnia Pernyi* Guer., *Pieris brassicæ* L.).

2° Huiles donnant des indices plus faibles (*Colaspidema atra* Oliv., *Leptinotarsa decemlineata* Say., *Thaumetopœa pityocampa* Sch.).

3° Huiles ne fournissant pas d'hexabromures (*Ergastes faber* L., *Pyrausta nubilalis* Hübn.).

Ces différences sont conditionnées par de nombreux facteurs physiologiques, dont les actions se superposent et s'ajoutent. On peut penser que l'alimentation joue un rôle d'une certaine importance, et, à cet égard, il est curieux de constater que les Chrysomélides, mangeurs de feuilles vertes comme beaucoup de Lépidoptères, se rapprochent d'eux par leurs indices d'iode et leurs hexabromures, tandis que les Cérambycides s'en éloignent. D'autres facteurs, tels que la nymphose et la température du milieu, doivent aussi intervenir : il sera intéressant de déterminer la part qui revient à chacun.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Nouvelles observations sur le métabolisme de l'*Ustulina vulgaris *L.* Note de MM. **H. Wünschendorff** et **Ch. Killian**, présentée par M. A. Desgrez.

Nos cultures antérieures d'*Ustulina vulgaris* L. n'ayant présenté aucun rapport entre le poids sec du champignon et l'ammoniac qu'il dégage, nous avons attribué ce fait aux variations de température [1]. Aussi, dans une nouvelle série d'essais, nous avons maintenu une température constante de 25°, pendant le développement de ces cultures et pendant l'analyse de l'atmosphère (15 heures). Celle-ci a été renouvelée par un courant d'air régulier de $2^l,4$ par heure. Nous avons pris pour chaque culture 50^{cm^3} de milieu liquide renfermant, comme précédemment, 1 pour 100 de peptone, mais sans coton. Trois semaines après l'inoculation se sont présentées des colonies flottantes dont nous avons déterminé le poids sec de l'azote; quant au milieu, il ne donnait, à ce moment, plus ou très faiblement la réaction

(1) H. Wünschendorff et Ch. Killian, *Observations sur le métabolisme de l'*Ustulina vulgaris *L.* (*Comptes rendus*, **187**, 1928, p. 572).

du biuret et plus du tout les caractères de la cystine, de la tyrosine et du tryptophane. Il semble donc que le champignon commence par disloquer les molécules biurétiques de peptone, pour les ramener à des molécules moins grosses, abiurétiques. Parmi les acides aminés produits, il s'attaque électivement aux noyaux dont il rompt l'anneau; il assimile rapidement la cystine. En ce qui concerne la production de NH^3, elle est demeurée, comme dans nos essais précédents, indépendante du poids sec du champignon. Il y a plutôt, selon toute évidence, rapport entre la *surface* du champignon et la quantité de NH^3, comme dans tout phénomène d'excrétion. Mais il y a d'autres relations, plus précises, démontrées par le Tableau I.

TABLEAU I.

Culture.	Date de départ (2-12).	Champignon. NH^3 dégagé pendant 15 heures en mm-g.	Poids sec à 100° en mm-g.	Azote total exprimé en NH^3 en mm-g.	Liquide de culture. Acidité exprimée en H^2SO^4 en mm-g.	Azote total exprimé en NH^3 en mm-g	Sels ammoniacaux exp. en NH^3 en mm-g.	Acides aminés exp. en NH^3 en mm-g.	$\frac{\text{Azote fixé}}{\text{Poids champ.}}$ %.	NH^3 dégagé depuis le départ en mm-g.
Tém. . .	27-12	–	–	–	22.70	90,10	0,85	11,64	–	–
1. . . .	22-12	0,44	490,4	38,77	9,24	43,28	5,00	12,95	6,5	8,05
2. . . .	23-12	0,30	411,0	32,85	12,30	49,18	2,95	17,02	6,5	7,07
3. . . .	24-12	0,43	509,0	40,88	7,05	42,53	6,60	10,16	6,6	6,69
4. . . .	25-12	0,49	389,4	31,28	12,60	48,39	2,80	19,62	6,6	10,43
5. . . .	28-12	0,54	445,8	35,87	11,70	44,94	3,18	18,80	6,5	7,29
6. . . .	27-12	0,40	467,8	36,80	11,50	45,86	4,10	13,90	6,5	7,44
7. . . .	28-12	0,22	402,4	32,25	12,50	50,75	2,98	17,50	6,6	7,10
8. . . .	29-12	0,42	377,8	29,82	12,60	51,30	2,84	17,80	6,5	8,98

Donc :

1° Le poids de l'ammoniac total produit (NH^3 gazeux + sels ammoniacaux) est fonction du poids du champignon. Plus ce dernier augmente, plus augmente aussi l'ammoniac total, sans qu'il y ait cependant une relation mathématique; 2° à l'augmentation du poids du champignon correspond une diminution de l'acidité du milieu; 3° un rapport constant (6,5-6,6 pour 100) existe entre l'azote fixé sur le champignon et son poids sec et cela seulement lorsque 50 pour 100 environ de l'azote total du départ ont disparu, le développement du champignon étant alors optima; 4° au contraire, lorsqu'il pousse dans des conditions moins favorables, les résultats sont différents. Ceci est le cas sur des milieux renfermant trop peu (0,3 pour 100) ou trop (3 pour 100) de peptone, qui retardent sa croissance, ou bien avec peptone à 1 pour 100, lorsque le mycélium, pour des raisons inconnues, reste à l'état submergé. Ainsi les cultures à 0,3 pour 100 de peptone, donnent faiblement les réactions du biuret, glyoxylique de

Millon et les caractères de la cystine; la dégradation de la peptone y est donc moins avancée, malgré la plus longue durée de la culture (24 jours). Quant aux cultures à 3 pour 100, leur développement est encore bien plus lent; le liquide ayant servi à la culture présente fortement toutes les réactions précédentes. Les observations sur la culture submergée sur peptone à 1 pour 100 sont non moins intéressantes. Tous ces résultats sont consignés dans le Tableau II.

TABLEAU II.

		Champignon.			Liquide de culture.					
Culture.	Date.	NH^3 dégagé pendant 15 heures en mm-g.	Poids sec à +100° en mm-g.	Azote total exprimé en NH^3 en mm-g.	Acidité exprimée en mm-g.	Azote total exprimé en NH^3 en mm-g.	Sels ammoniacaux exprimés en mm-g.	Acides aminés exprimés en mm-g.	Azote fixé / Poids sec champ. °/₀.	NH^3 dégagé depuis le départ en mm-g.
				A. Cultures à 0,3 °/₀ (départ 9,1).						
Tém....	11-2	–	–	–	26,07	27,12	0,24	5,85	–	–
1.....	3-2	0,07	18,00	3,52	20,58	23,10	0,95	15,45	16,1	0,5
2.....	4-2	0,09	30,80	4,14	17,15	22,20	3,09	12,48	12,4	0,78
3.....	6-2	0,14	35,20	4,92	15,18	20,90	3,20	13,46	11,5	1,30
				B. Cultures à 3 °/₀ (départ 9,1).						
Tém....	20-2	–	–	–	59,90	269,8	1,95	27,90	–	–
1.....	27-2	0,05	25,30	3,70	54,70	265,4	2,14	49,10	12,00	0,7
2.....	5-3	0,07	25,70	3,72	54,70	265,3	2,12	50,00	11,91	0,6
3.....	7-3	0,05	25,10	3,70	54,20	265,5	1,97	35,60	12,13	0,6
				C. Culture submergée à 1 °/₀ (départ 21,1).						
1.....	19-2	0,02	51,4	6,50	32,27	83,3	2,78	29,75	10,29	0,30

SÉROLOGIE. — *Sur quelques propriétés comparées des sérums antirabiques d'animaux vaccinés et celles des sérums antirabiques naturels.* Note de Mme **Phisalix**, présentée par M. L. Bouvier.

On sait que le sérum des animaux vaccinés, soit au moyen du virus rabique, soit au moyen du venin des Serpents, est doué de propriétés à la fois antirabiques et antivenimeuses, ayant pour origine la présence simultanée et indépendante dans le virus, comme dans les venins, d'un antigène rabique et d'un antigène venimeux. Il existe d'autres sérums, que nous avons démontrés être antirabiques : ils appartiennent à des espèces animales réfractaires aux venins et au virus rabique. Citons parmi ces espèces l'Anguille, la Vipère aspic, quelques Couleuvres Aglyphes, le Hérisson; leur sérum est également antivenimeux. Dans ces sérums naturels, comme dans ceux

qu'on obtient par la vaccination, nous avons mis en évidence la présence simultanée de deux antigènes distincts, l'un rabique, l'autre venimeux.

Ainsi tous les sérums antirabiques susmentionnés sont également antivenimeux; mais la réciproque n'est pas vraie, car, pour n'en citer qu'un exemple, le sérum de la couleuvre à échelons, espèce réfractaire aux venins et au virus rabique, est antivenimeux à un haut degré, mais nullement rabicide.

Il nous a paru intéressant de comparer les sérums naturels au sérum des animaux vaccinés avec le virus rabique même, et dont les propriétés biologiques ont été les premières établies, en raison de ses applications éventuelles à la vaccination et à la sérothérapie antirabique.

Le pouvoir antivenimeux de tous ces sérums naturels, ou expérimentalement préparés, est bien connu; nous avons surtout à en considérer le pouvoir rabicide.

Pouvoir rabicide in vitro. — Il peut être mesuré par la quantité de sérum qui suffit à neutraliser, *in vitro*, 1^{cm^3} d'émulsion centésimale de virus fixe. Cette quantité est en moyenne de 1^{cm^3} pour le sérum de Mouton vacciné avec le virus, pour les sérums naturels de Vipère, de Couleuvre à collier; de $0^{cm^3},50$ pour le sérum d'Anguille, de Couleuvre d'Esculape; de $2^{cm^3},50$ pour le sérum de Hérisson. A ce propos, une remarque s'impose : tandis que le pouvoir rabicide du sérum de mouton vacciné est sujet à des variations étendues et brusques, sans rapport avec les quantités d'antigène employé, comme l'ont signalé MM. A. Marie et P. Remlinger, nous n'avons rien observé de tel avec les sérums naturels dont le pouvoir rabicide s'est montré constant, quelles qu'aient été la saison et les circonstances de son prélèvement.

Pouvoir rabicide in vivo. — Tandis que les divers sérums antirabiques suffisent, *employés seuls*, à prévenir et à guérir l'envenimation, leur efficacité contre le virus dans les mêmes conditions est plus limitée *in vivo* que *in vitro*; inoculés avant ou après le virus, ils n'ont effectivement sur son évolution qu'un *effet retardant*. Avec des doses de 6 à 10^{cm^3} de sérum chauffé de Vipère ou de Couleuvre, inoculées dans les veines du lapin, nous n'avons obtenu qu'un retard de 6 à 8 jours sur la durée d'évolution de la rage, et aucune survie. Ces résultats sont conformes à ceux que l'on obtient avec le sérum de mouton vacciné.

L'action du sérum naturel se montre plus effective quand on associe ce dernier au virus; il se comporte encore exactement comme le sérum de mouton vacciné.

Si le mélange virus-sérum de vipère *est neutre* pour l'encéphale du lapin

qui le reçoit, l'animal n'est pas pour autant vacciné; éprouvé 20 à 30 jours après par introduction de virus fixe sous la dure-mère, il succombe à la rage dans les délais normaux. Le sérum de Hérisson fait exception à cette règle, son mélange neutre avec le virus rabique vaccine le lapin par la voie cérébrale.

Lorsque dans le mélange virus-sérum *le virus est en excès*, l'inoculation sous la peau du lapin vaccine fortement l'animal et d'une manière durable contre l'épreuve intra-cérébrale de virus fixe. Ce résultat est encore conforme à ceux obtenus par M. A. Marie avec les mélanges virus-sérum de mouton vacciné.

Rôle des sérums dans l'immunité. — Les propriétés antirabiques et antivenimeuses du sang des animaux vaccinés et des animaux doués d'immunité naturelle antivenimeuse et antirabique semblent suffisantes à justifier cette double immunité; il en est ainsi pour l'Anguille, la Vipère aspic, certaines Couleuvres; toutefois dans l'un, comme dans l'autre cas, ce processus d'immunité antitoxique ou humorale prédominant n'est pas unique, ni général : le sérum du Hérisson, qui le protège efficacement contre le venin de Vipère, ne l'empêche pas de succomber à la rage inoculée dans 80 pour 100 des cas; chez les Batraciens, réfractaires aux venins et au virus, le sérum n'est ni antivenimeux, ni rabicide; chez la Couleuvre à échelons, le sérum antivenimeux n'est pas rabicide. Ces quelques exemples suffisent à montrer que chez des animaux d'un même groupe zoologique, l'immunité peut, comme on le savait d'ailleurs, relever de processus divers.

De tous ces faits nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Tous les sérums antirabiques sont en même temps antivenimeux et doivent ce double pouvoir à l'existence de deux antigènes, l'un venimeux, l'autre rabique; existant également dans le virus et les venins; les sérums antivenimeux naturels ne sont pas tous antirabiques.

2° Ils se comportent tous comme le sérum des animaux vaccinés au moyen du virus rabique : ils sont antitoxiques, préventifs et curatifs vis-à-vis des venins de Serpents, antirabiques et seulement retardants vis-à-vis de l'évolution du virus.

3° Pour un certain nombre d'espèces, mais non pour toutes, ils constituent les facteurs principaux, et non les seuls, de l'immunité antivenimeuse et antirabique.

M. H. Barjot adresse une Note *Sur la transmission de l'électricité dans les régions arctiques*.

La séance est levée à 16h30m.

E. P.